



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Квантовая химия твердого тела.

1. Основные постулаты

Нерелятивистская квантовая механика

Уравнение Шредингера ($E_p = 0$):

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{d\psi}{dt}(\mathbf{r}, t),$$

$$\hat{H} = \sum_{j=x,y,z} \hat{p}_j, \quad \hat{p}_x = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

- спин появляется как новая координата
- магнитный момент (μ_B) – следствие
- описывается сверхтонкая структура спектров
- релятивистские эффекты для тяжелых элементов



Релятивистская квантовая механика

Уравнение Дирака ($E_p = 0$):

$$\hat{H}_D \psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{d\psi}{dt}(\mathbf{r}, t),$$

$$\hat{H}_D = mc^2 \alpha_0 + \sum_{j=1}^{j=3} \alpha_j \hat{p}_j$$

$$\psi = \left\{ \begin{array}{l} \left\| \begin{array}{l} \psi_1 \\ \psi_2 \end{array} \right\| \\ \left\| \begin{array}{l} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{array} \right\| \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{-пространственная} \\ \text{часть} \\ \text{-спиновая часть} \end{array}$$

Квантовая теория поля (ЛНС)

- без учета релятивистских эффектов золото должно быть белым!

2. Многочастичные системы

$$H\Psi(\mathbf{r}_i^e, s_i^e, \mathbf{r}_j^n, s_j^n) = E\Psi(\mathbf{r}_i^e, s_i^e, \mathbf{r}_j^n, s_j^n)$$

Как решать? Не вполне понятно.

$$H = \sum T_i^e + \sum T_j^n + U_{ee} + U_{en} + U_{nn}$$

Один из основных подходов в таких случаях – разделение всего гильбертова пространства на независимые подпространства. Например, пусть у нас в одномерном пространстве есть две невзаимодействующих частицы 1 и 2:

$$\hat{H} = -\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$$

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) = \hat{H}_1\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \hat{H}_2\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$$

Но тогда каждый из операторов действует только на функцию своего подпространства

2. Многочастичные системы

И в этом случае мы получаем:

$$\hat{H}\Psi = \varphi_2(x_2)\hat{H}_1\varphi_1(x_1) + \varphi_1(x_1)\hat{H}_2\varphi_2(x_2)$$

И если функции для каждой частицы – собственные для каждого из двух операторов:

$$\begin{cases} \hat{H}_1\varphi_1(x_1) = \varepsilon_1\varphi_1(x_1) \\ \hat{H}_2\varphi_2(x_2) = \varepsilon_2\varphi_2(x_2) \end{cases} \Rightarrow \hat{H}\Psi = \varepsilon_1\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) + \varepsilon_2\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\Psi$$

Т.е. в этом случае задача сводится к нахождению собственных функций отдельно для подпространств.

2. Многочастичные системы

$$H\Psi(\mathbf{r}_i^e, s_i^e, \mathbf{r}_j^n, s_j^n) = E\Psi(\mathbf{r}_i^e, s_i^e, \mathbf{r}_j^n, s_j^n)$$

$$H = \sum T_i^e + \sum T_j^n + U_{ee} + U_{en} + U_{nn}$$

Попробуем свести к блок-диагональному представлению: разделим ядра и электроны

$$[H_n + H_e]\Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e)\Psi_n(\mathbf{r}_j^n, s_j^n) = [E_n + E_e]\Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e)\Psi_n(\mathbf{r}_j^n, s_j^n)$$

$$H_n = \sum T_j^n + U_{nn}$$

$$H_e = \sum T_i^e + U_{ee}$$

$$U_{en} = ?$$

Вариант – приближение Борна-Оппенгеймера («неподвижные» ядра)

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e)$$

$$H_e = \sum T_i^e + U_{ee} + U_{en}$$

$$U_{en} = U_{en}(\mathbf{r}_j^n \equiv \text{Const})$$

2. Многочастичные системы

Теперь хорошо бы свести к одночастичной задаче (привет, блок-диагональ)

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i^e, s_i^e)$$

$$H_e = \sum T_i^e + \sum U_{en}(\mathbf{r}_i^e) + \sum_{i,j} U_{ee}(\mathbf{r}_i^e, \mathbf{r}_j^e)$$

Мешает электрон-электронное взаимодействие (там парный потенциал). Вот если б без него...

$$\sum h_e \Pi \varphi_i(\mathbf{r}_i^e, s_i^e) = \sum \varepsilon_e \Pi \varphi_i(\mathbf{r}_i^e, s_i^e)$$

$$h_e = T_i^e + U_{en}(\mathbf{r}_i^e)$$

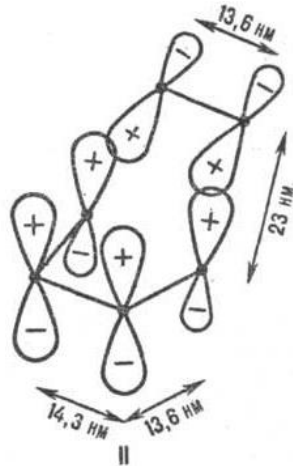
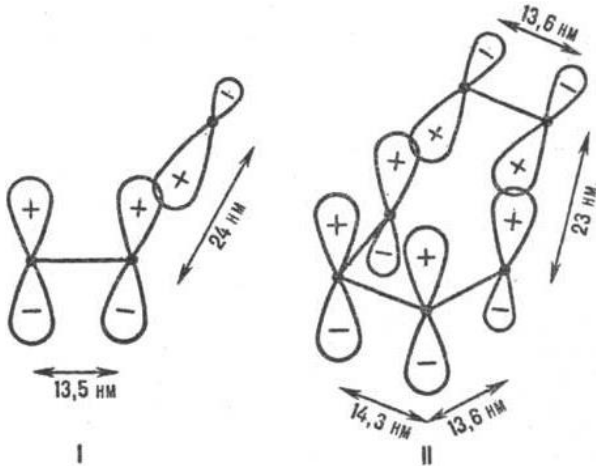
Электроны же одинаковые! И тогда просто учитываем принцип запрета Паули для построения многочастичной системы... Все сводится к одночастичной задаче.

Точное решение – для молекулы H_2^+

2. Многоэлектронные системы

Как учитывать электрон-электронное взаимодействие в более сложных системах?

1) Вообще им пренебречь. Очень грубо, но очень просто.



1) Пространственные и спиновые переменные разделяются (?)

$$\phi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi(\mathbf{r})\sigma$$

2) Запишем самый-самый простой гамильтониан:

$$\hat{h}_e = t_e + E_{ne}$$

3) Собственные вектора – одноэлектронные функции (*орбитали*), собственные значения – одноэлектронные энергии

$$\hat{h}_e \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

4) Принцип запрета Паули – 1 спин-орбиталь = 1 электрон

$$\phi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r})\sigma(\uparrow), \varepsilon = \varepsilon_i \\ \phi_i(\mathbf{r})\sigma(\downarrow), \varepsilon = \varepsilon_i \end{cases}$$

2. Многоэлектронные системы - диагонализация

5) Как определять $\varphi(\mathbf{r})$? Использование разложения по базису!

$$\varphi_i^{molecular} = \sum c_{ij} \varphi_i^{basis}$$

Тогда для заданного гамильтониана мы определяем:

$$\hat{h} \varphi_i^{basis} = g_i \Leftarrow g_i = h_{ij} \varphi_i^{basis}$$

Т.е. возможно представление оператора в заданном базисе в виде матрицы:

$$\hat{h} \xrightarrow{\{\varphi_i^{basis}\}} \|h_{ij}\|$$

Одноэлектронная функция при этом является вектором в этом же базисе:

$$\varphi_k^{molecular} \rightarrow \|c_{ki}\|$$

Получаем задачу на собственные значения $\equiv$ диагонализацию:

$$\|h_{ij}\| \|c_{ki}\| = \varepsilon_k \|c_{ki}\|$$

После решения получаем готовые одноэлектронные функции в виде разложения по базису + собственные значения (энергии)

2. Многоэлектронные системы – выбор базиса

Как выбрать базис (желательно, полный)?

1) Ортогональный базис (плоские волны?) $\varphi_i^{basis} \cdot \varphi_j^{basis} = 0$

- + не требуется расчет интегралов перекрывания
- существуют полные ортогональные базисы ☺
- ряды сходятся сравнительно медленно, число базисных функций велико

2) Базис атомных орбиталей $\varphi_i^{basis} = \varphi_j^{nlm}$

- + разумная асимптотика, требуется меньше функций
- затратный расчет интегралов перекрывания
- вопрос полноты открыт

3) Модифицированные «атомные» базисы

(например, гауссовские орбитали $\varphi_i^{basis} = e^{-r^2} Y_{lm}$)

- + неплохая асимптотика, число функций не так велико (но больше атомных)
- + аналитический расчет интегралов перекрывания
- компромиссное решение
- вопрос полноты все еще (и даже более) открыт

2. Многоэлектронные системы. E_{ee}

Учет многоэлектронного взаимодействия – Вариант 1:

Взаимодействие электрона со «средним полем»:

$$\hat{h}_e = t_e + E_{ne} + E_{ee}^{avg}$$

Для разных одноэлектронных функций «среднее поле» разное:

$$E_{ee}^{avg-i}(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_{avg-i}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \rho_{avg-i} = \sum_{j \neq i} |\varphi_j|^2$$

Получаем набор зацепленных интегродифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_1 = T_1 + E_{en}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sum_{j \neq 1} |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ \dots \\ h_i = T_i + E_{en}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sum_{j \neq i} |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \end{array} \right.$$

2. Многоэлектронные системы. E_{ee}

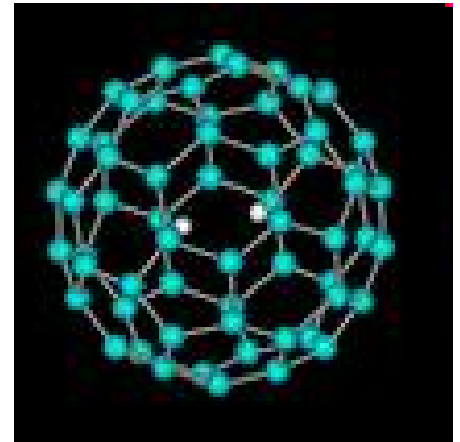
Проблема метода Хартри (да и предыдущих) – симметричность волновой функции

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j, \sigma_j) = \varphi_j(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \varphi_i(\mathbf{r}_j, \sigma_j)$$

Метод Хартри-Фока (GAUSSIAN, GAMESS, CRYSTAL)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots) = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \sigma_1) & \varphi_2(r_1, \sigma_1) & \dots \\ \varphi_1(r_2, \sigma_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \varphi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix}$$

- 1) Обеспечивается антисимметричность волновой функции
- 2) Взаимодействие $e^- - e^-$ = кулоновское + *обменное*
- 3) Нет учета электронных корреляций



Если $\varphi_{ij}^{molecular} = \sum c_{ij} \varphi_i^{atomic}$ - метод Хартри-Фока-Рутаана

Метод ХФ очень хорош для небольших молекул (особенно с поправками на корреляцию электронов)

2. Многоэлектронные системы

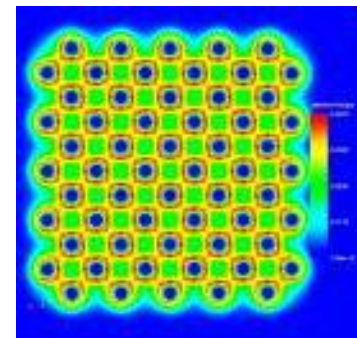
Учет многоэлектронного взаимодействия - 2:

Метод функционала плотности (GAUSSIAN, GAMESS, WIEN, FPLO, VASP)

$\psi \propto E_{\min} \Leftrightarrow \rho$ т.е. $E = \Phi(\rho)$ - теорема Хоэнберга-Кона

Варьируемой величиной становится электронная плотность(!)

- функция намного проще
- легче работать с большими системами



- функционал Φ не может быть определен для большинства систем

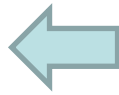
Вводятся т.н. орбитали Кона-Шема – для расчета E_c и $\varphi_{ij}^{molecular} = \sum c_{ij} \varphi_i^{atomic}$

Базисные орбитали могут быть вообще неатомными (PW, APW)!

Метод функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) очень хорош для больших (особенно бесконечных) систем

3. Симметрия в квантовой химии

$$h_e = T_i^e + U_{en} + (U_{ee})$$



Симметричен относительно операций пространственной симметрии системы ядер (назовем их $\{\mathbf{A}_i\}$)

Что насчет симметрии собственных функций?

$$\rho(\mathbf{r}) = \varphi^* \varphi \equiv |\varphi(\mathbf{r})|^2$$



точно должна быть симметрична относительно $\{\mathbf{A}_i\}$

Но собственные-то функции что?

Полносимметричность орбитали - работает

$$\mathbf{A}_i \varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{A}_i \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{A}_i \mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{A}_i \mathbf{r})|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r})$$

А если орбиталь антисимметрична относительно операции симметрии? – Работает!

$$\mathbf{A}_i \varphi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{A}_i \mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho(\mathbf{A}_i \mathbf{r}) = |-\varphi(\mathbf{r})|^2 = |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r})$$

Так что же с симметрией волновой функции?

3. Симметрия в квантовой химии

Теорема Вигнера (в удобной нам формулировке): собственные функции гамильтониана, симметричного относительно преобразований, образующих группу G , образуют базис **неприводимых представлений** этой группы.

О чем это все?

Группа $m (C_s)$	E	m
E	E	m
m	m	E

Это таблица умножения для группы.
Представление группы – набор чисел или квадратных матриц, имеющих такую же таблицу умножения

Например здесь:

$A' (1;1)$ – представление

$A'' (1;-1)$ – тоже представление

Набор матриц $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ - тоже представление

Неприводимые представления – базис пространства представлений (из них мы конструируем остальные представления)

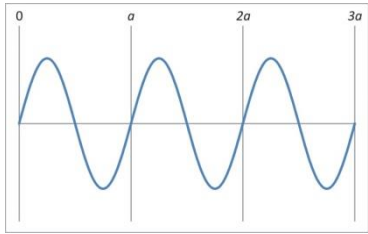
3. Кристалл

$$\mathbf{r}' = T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad n, m, p \in \mathbb{Z}$$

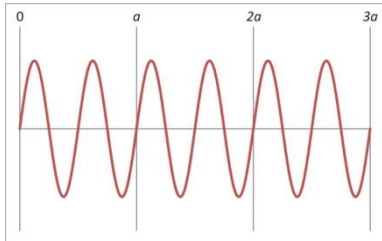
Группа трансляций T :

$$T = \{T_{nmp} : \forall n, m, p \in \mathbb{Z}\}$$

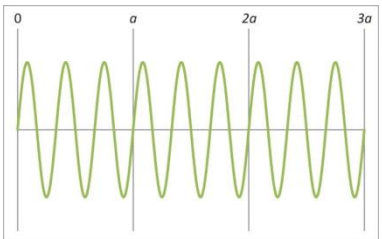
Группа трансляций изоморфна группе вращений. Характеры неприводимых представлений – корни из 1.



$$e^{2\pi i \frac{1}{a}x} = e^{2\pi i k_1 x}, k_1 = 1 \times \frac{1}{a}$$



$$e^{2\pi i \frac{2}{a}x} = e^{2\pi i k_2 x}, k_2 = 2 \times \frac{1}{a}$$



$$e^{2\pi i \frac{3}{a}x} = e^{2\pi i k_3 x}, k_3 = 3 \times \frac{1}{a}$$

$$\varphi(T_m \mathbf{r}) = e^{2\pi i h m} \varphi(\mathbf{r})$$

$$k_h = h \times \frac{1}{a}$$

3.1 Обратное пространство

Обратное пространство: пространство с базисом из обратных векторов $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$
$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

Исходя из указанных условий, получаем:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}, \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

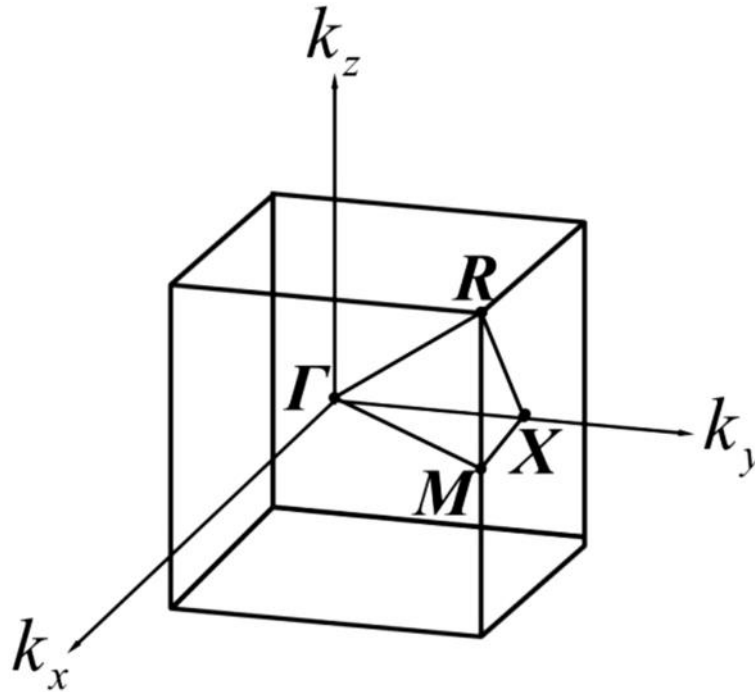
Тогда $\mathbf{k}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

$$\mathbf{k}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{mnp} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = hm + kn + lp$$

Очевидно, что взаимная ориентация прямого и обратного пространства кристалла однозначна. Обратные вектора = обратная решетка.

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{a} \mathbf{e}_a, \mathbf{b}^* = \frac{1}{b} \mathbf{e}_b, \mathbf{c}^* = \frac{1}{c} \mathbf{e}_c \quad - \text{ для орторомбической сингонии}$$

3.1 Обратное пространство



Зона Бриллюэна – ячейка Вигнера-Зейтца в обратном пространстве

3.2. Кристаллы

Теорема Блоха:

$$\varphi(\mathbf{r}, s) = u(\mathbf{r}, s) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Ура! $\mathbf{k}$ – хорошее квантовое число.

Мы можем рассматривать $\mathbf{k}$ в пределах первой ЗБ.

Выбор множества $\mathbf{k}$ – фактически, ограничение размера кристалла

Тогда решаем уравнения Кона-Шема для набора $\mathbf{k}$ -точек, определяем электронную плотность, бинго!

Мы можем рассчитать DOS (взяв побольше точек в ЗБ) или собственные значения/собственные функции для заданного набора $\mathbf{k}$.

4. Зачем нужны квантовохимические методы?

Синтез



Структура

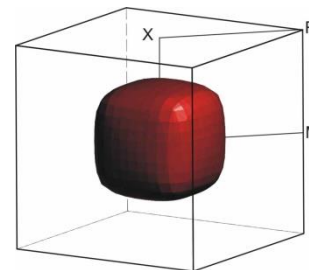
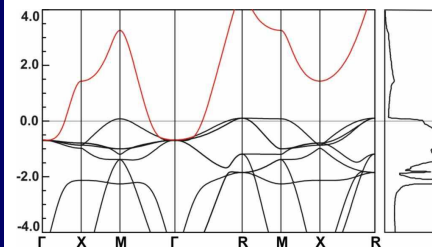


Свойства



**Теоретическое
моделирование
структуры**

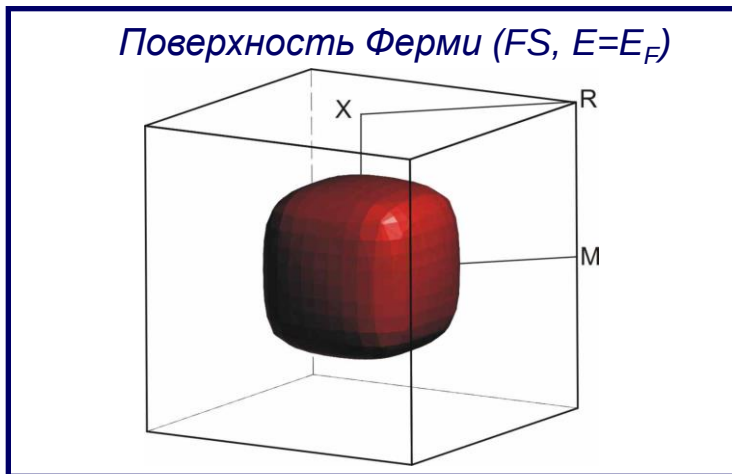
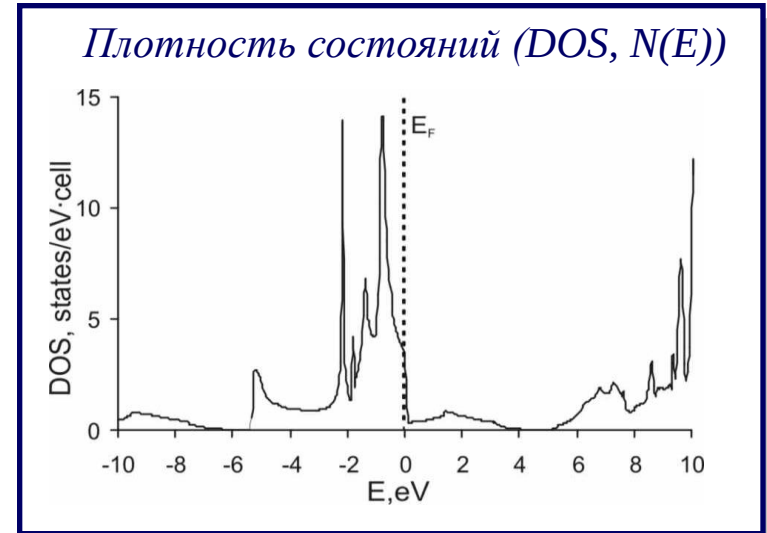
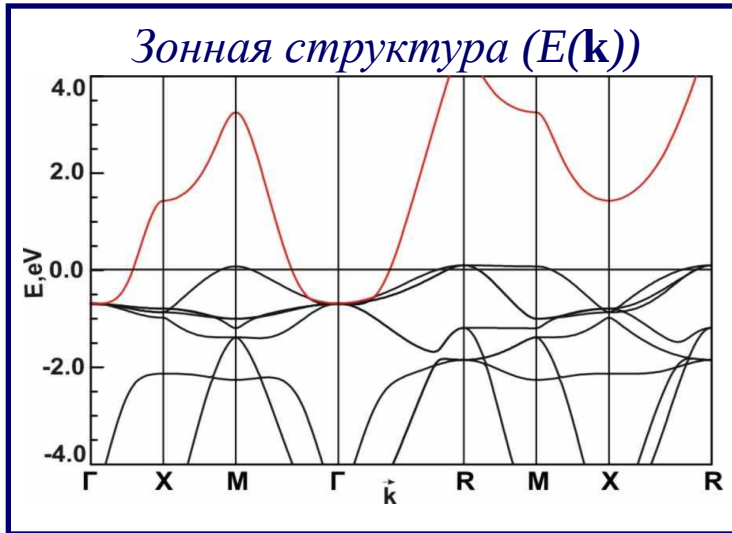
Электронная структура



4. Зачем нужны квантовохимические методы?

Конечная информация

Электронная структура



Эксперимент:

прямой:

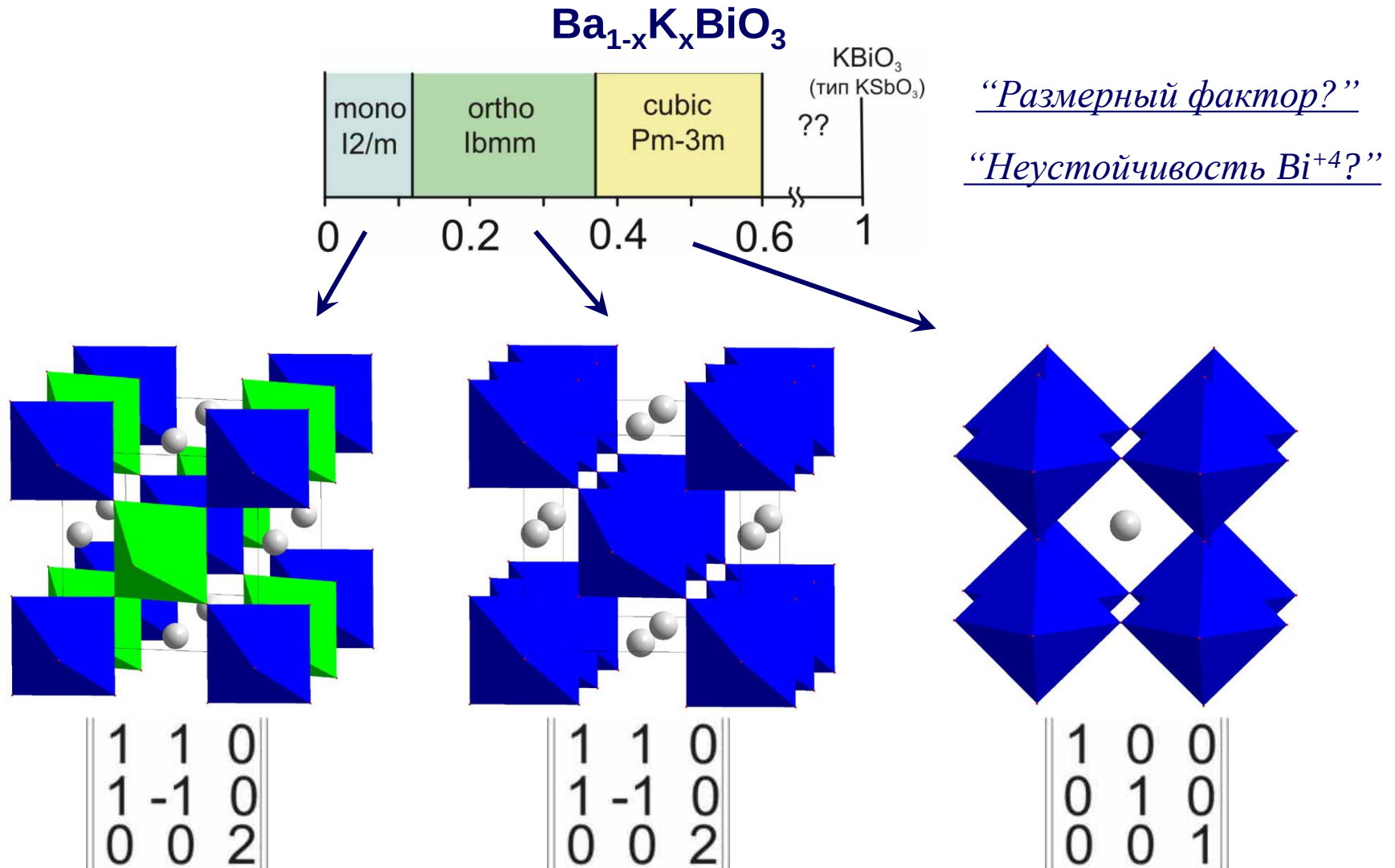
1. UV/VIS спектроскопия (DOS)
2. ARPAS, Комптоновская спектроскопия и т.п. (FS)

косвенный:

1. Физические свойства (проводимость, магнитные свойства и т.п.)

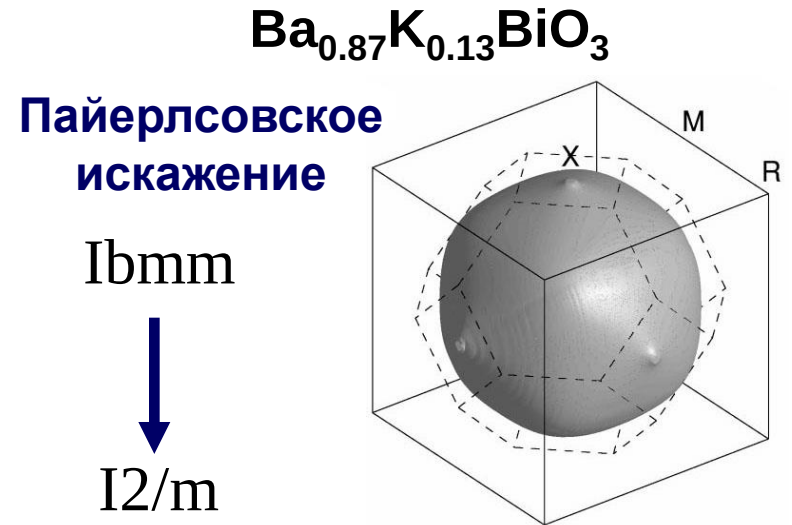
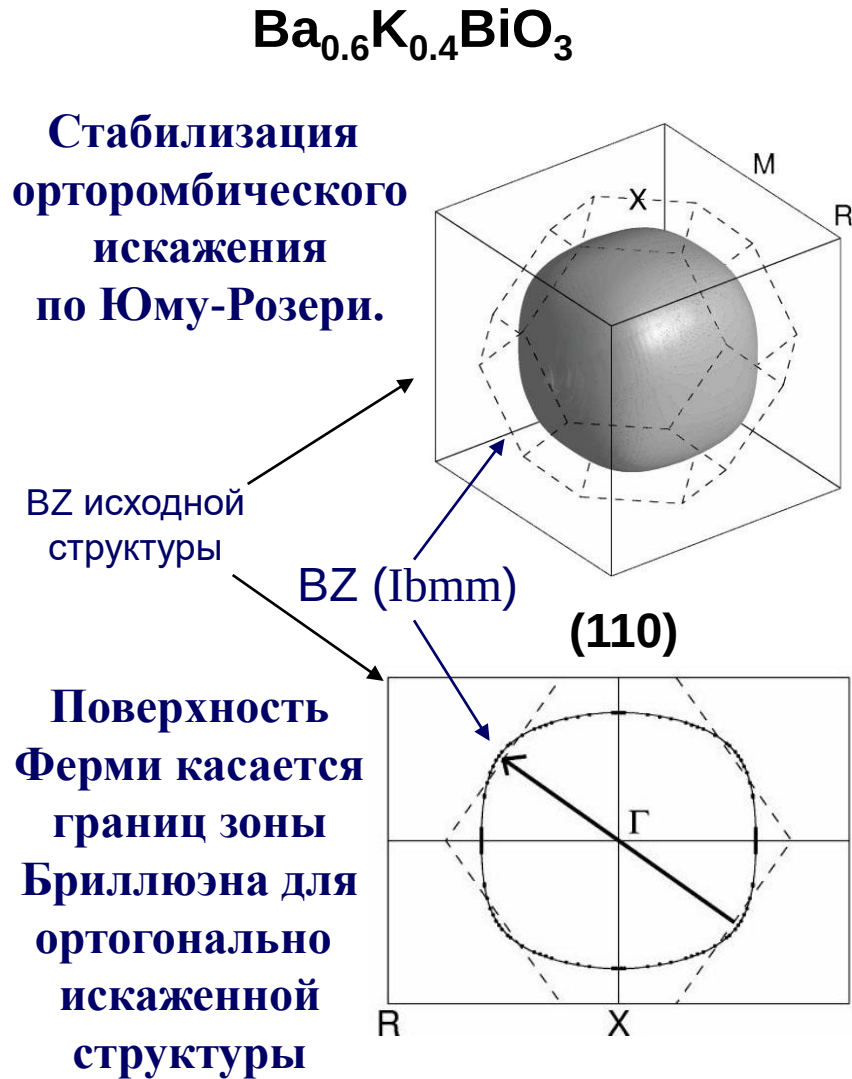
4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

Зарядовое упорядочение и понижение симметрии

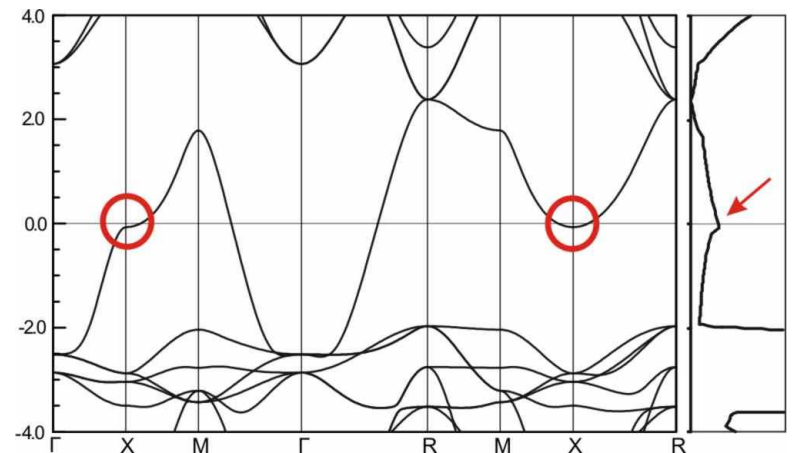


4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

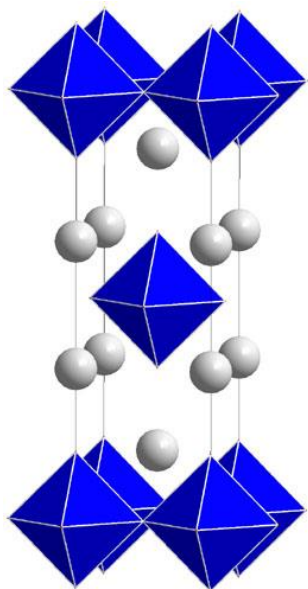
Зарядовое упорядочение и понижение симметрии



Зонная структура и плотность состояний BaBiO_3

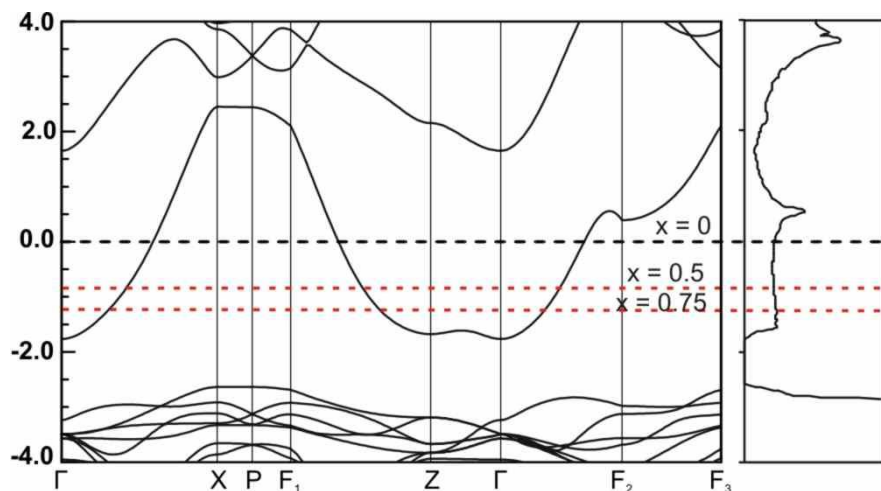


4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры Стабильность/нестабильность гомологов

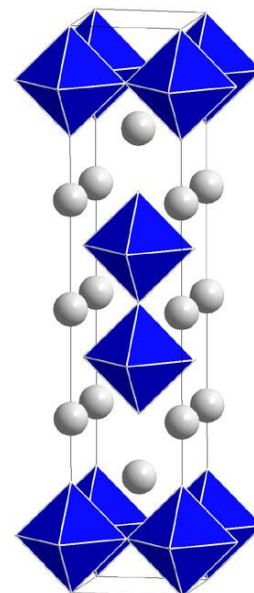


Получен только в виде
фазы в составе
многофазной смеси

Присутствует запрещенная
зона (0.82 эВ)

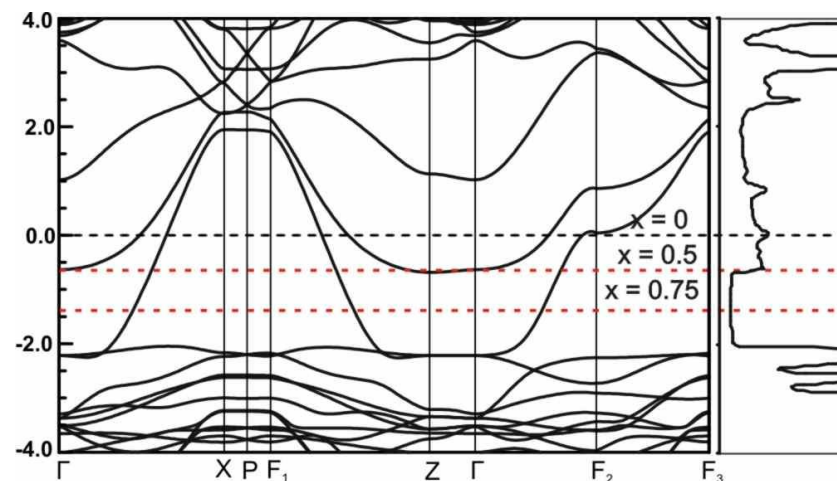


N.R.Khasanova et.al., Solid State Commun., 122 (2002) 189-193



Получен в чистом виде
для
ряда x

Запрещенная зона отсутствует

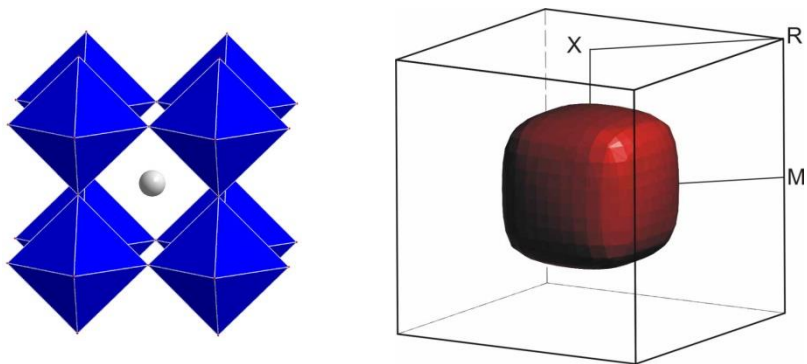


N.R.Khasanova et.al., In press.

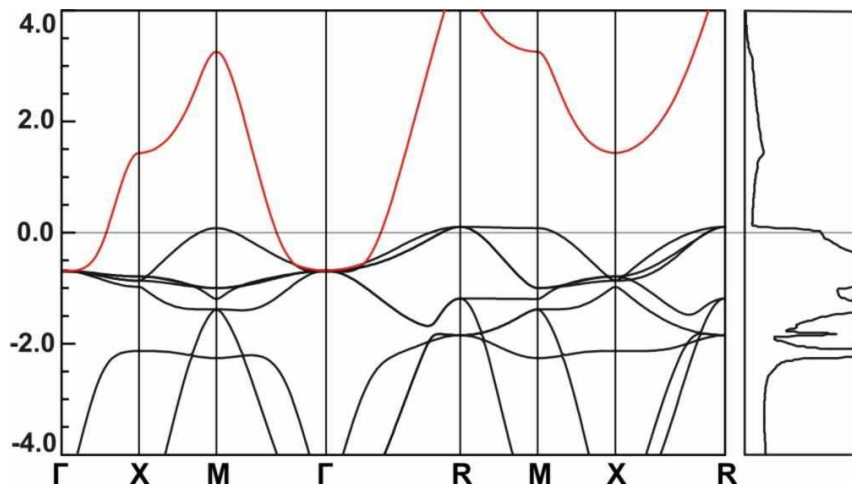
4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

Изменение структурного типа соединения

**$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x < 0.6 \sim 0.7$) –
топология перовскита**



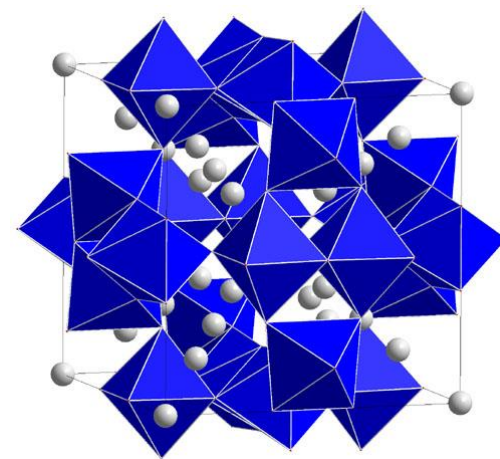
$E_g = 0$ – возможно заполнение σ^*



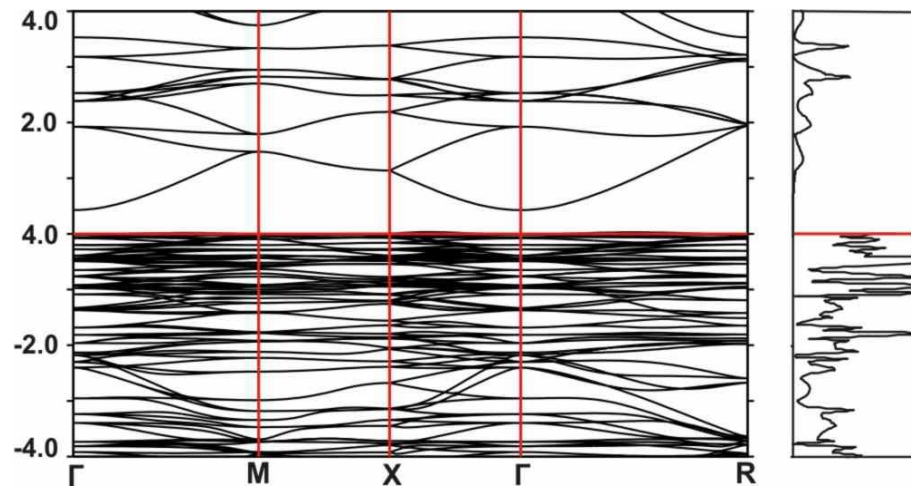
KBiO_3 ($t = 1.00$) – тип KSbO_3

Уменьшение
углов $\angle \text{Bi-O-Bi}$ –
усиление
 σ s-p
взаимодействия

P.Woodward et al.,
JACS, 126 (2004)
3175



$E_g = 0.45 \text{ eV}$



5. Динамика молекул и кристаллов

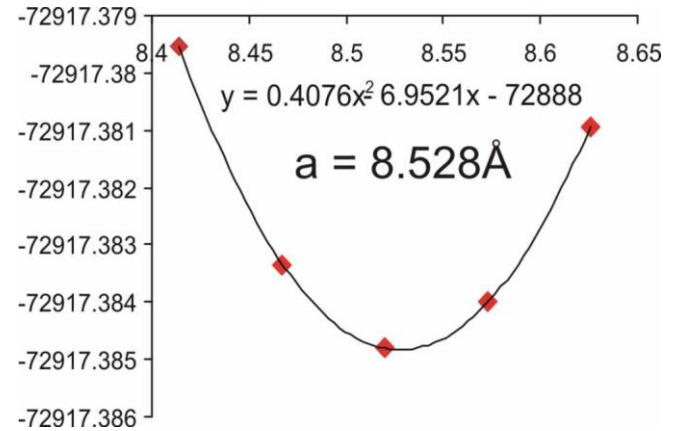
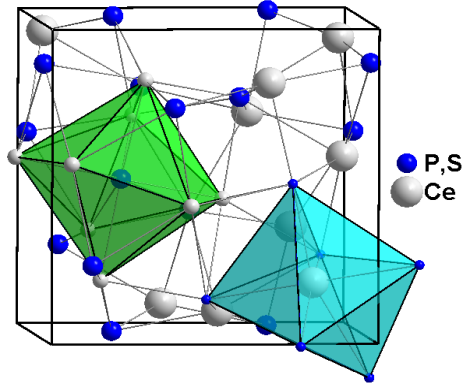
Простейший случай: пошаговый расчет

1. Оптимизация параметров элементарной ячейки:

Ce_4P_3 – не существует

$\text{Ce}_4(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ – тип анти- Th_3P_4 ,
 $I-43d$, $a = 8.92\text{--}9.01\text{\AA}$
 $a_{\text{extrap}}(\text{Ce}_4\text{P}_3) = 8.74\text{\AA}$

P.Chizhov et.al., In press.



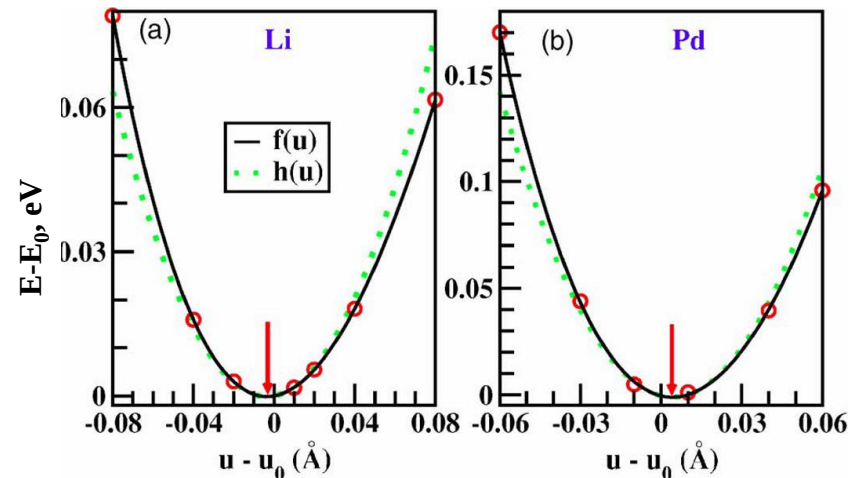
2. Оценка частот фононных мод (“frozen fonons”):

Расчет частот фононных мод в
сверхпроводнике $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$.

Pd смещается по $[011]$,
 Li – по $[111]$

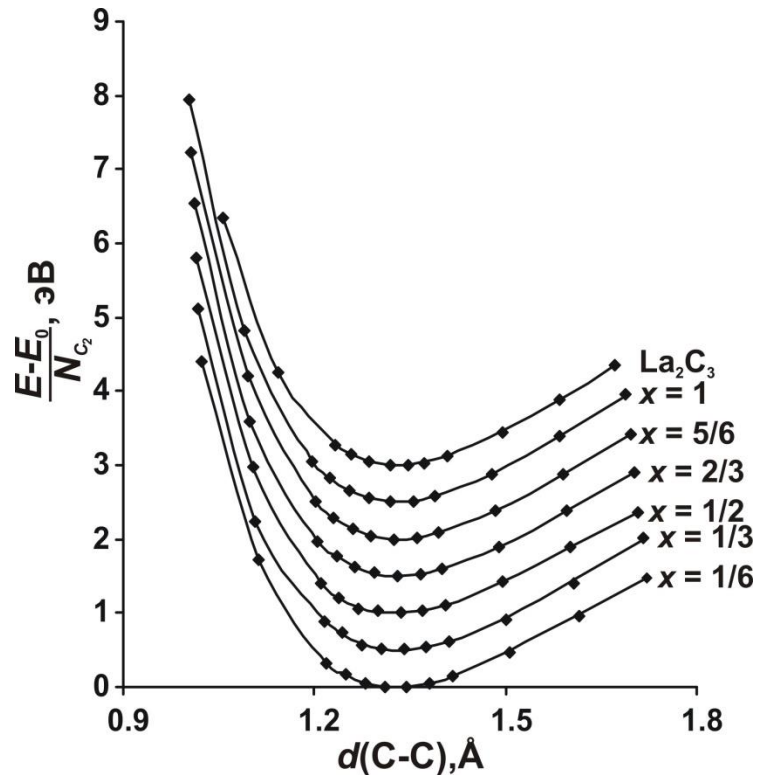
Две моды $A_g(\Gamma)$:
 Li , $\omega = 40.6\text{meV}$
 Li/Pd , $\omega = 13.0\text{meV}$

K.-W. Lee, W.E.Pickett. Phys.Rev.B., 72 (2005) 174505



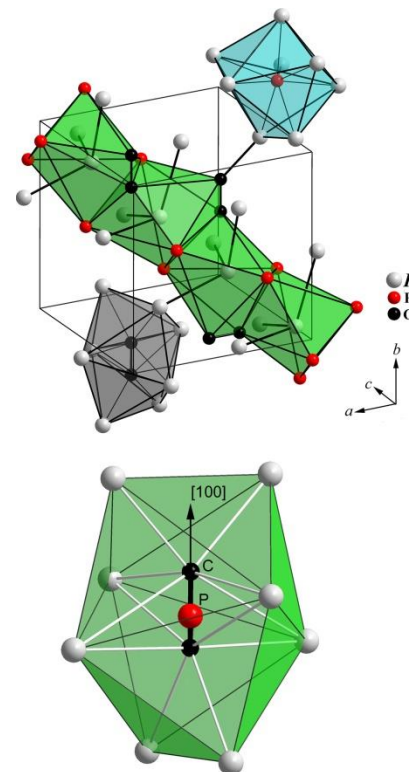
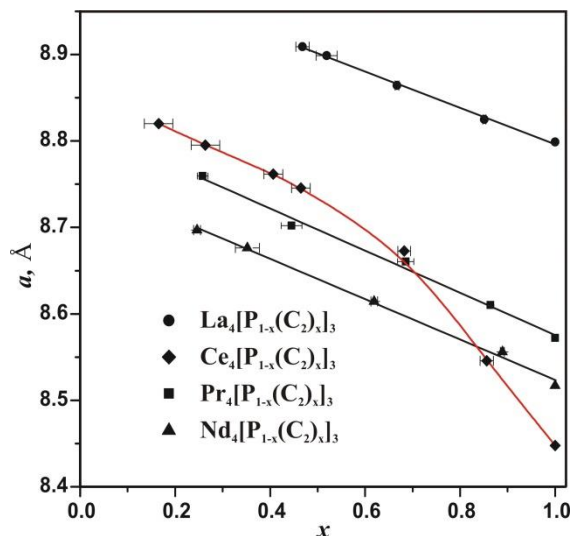
5. Динамика молекул и кристаллов

Зависимость полной энергии $\text{La}_4(\text{P}_{1-x}(\text{C}_2)_x)_3$ от расстояния C-C (расчет методом FPLO)



Параметры аппроксимации зависимости потенциалом Морзе

$$E = E_0 + D \left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right]^2$$



1. Состояние углеродного аниона C_2 не зависит от состава
2. r_0 (1.33Å) и ν_0 (1434 cm^{-1}) соответствуют двойной связи $\text{C}=\text{C}$.
3. Рассчитанная граница области гомогенности $x \approx 0.33$ ($\text{LaP} + \alpha\text{-La} + \text{La}_2\text{C}_3$)

5. Динамика молекул и кристаллов

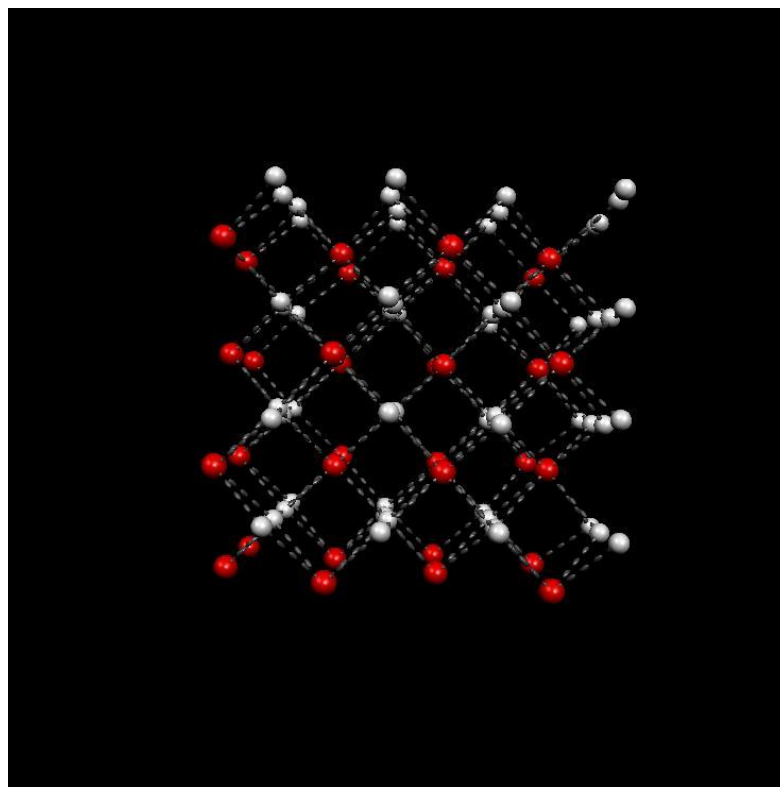
“Ab initio” Molecular Dynamics (MD)

Метод аналогичен
«классической» MD, но
расчет потенциалов и их
производных
в каждой точке ведется
«из первых принципов»

Расчет
подвижности
ионов, энергий
активаций
перемещений ионов
и т.п.

Очень ресурсоемок...

Ab initio MD моделирование
YSZ ($Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{1.875}$)



7. Проблемы и решения

Современные ограничения в расчетных методах

1. Разупорядоченные структуры

1.1 Упорядоченные модели

1.2 VCA (Virtual Crystal Approximation)

1.3 CPA (Coherent Potential Approximation) ☺



2. Квазикристаллы и модулированные/композитные структуры

Упорядоченные модели???

Точный учет 3+N мерной симметрии ☺!



3. Наночастицы

Это не кристалл! Это не молекула!

Новые подходы в квантовой химии...



4. Нехватка вычислительных ресурсов

Новые компьютеры, новые программы... User friendly ☺!

3. Зачем нужны квантовохимические методы?

Синтез



Структура

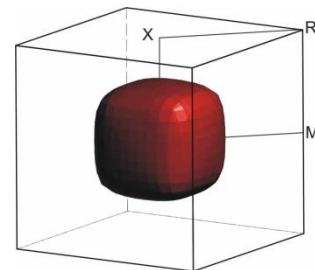
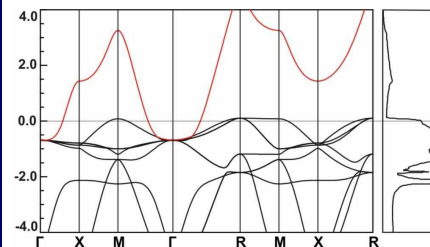


Свойства



**Теоретическое
моделирование
структуры**

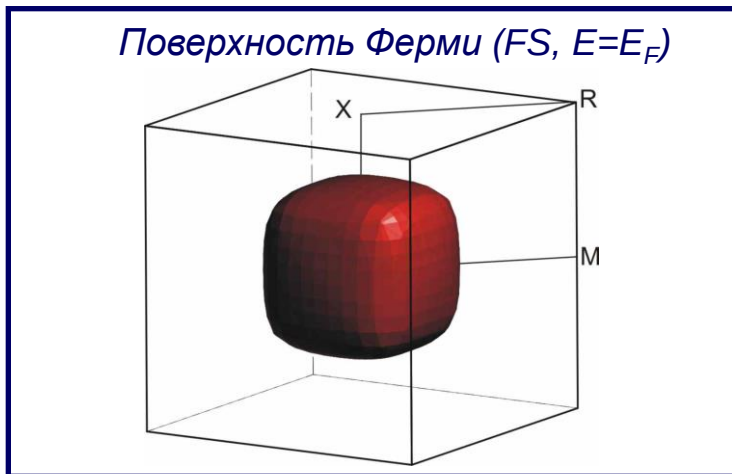
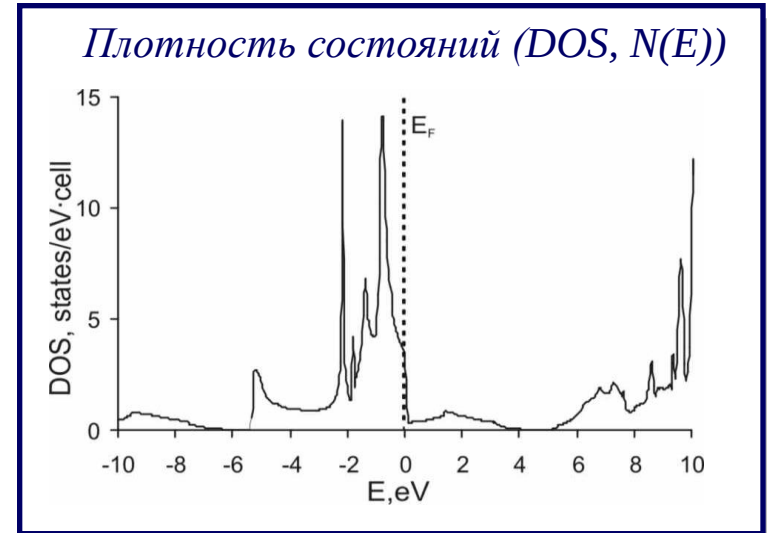
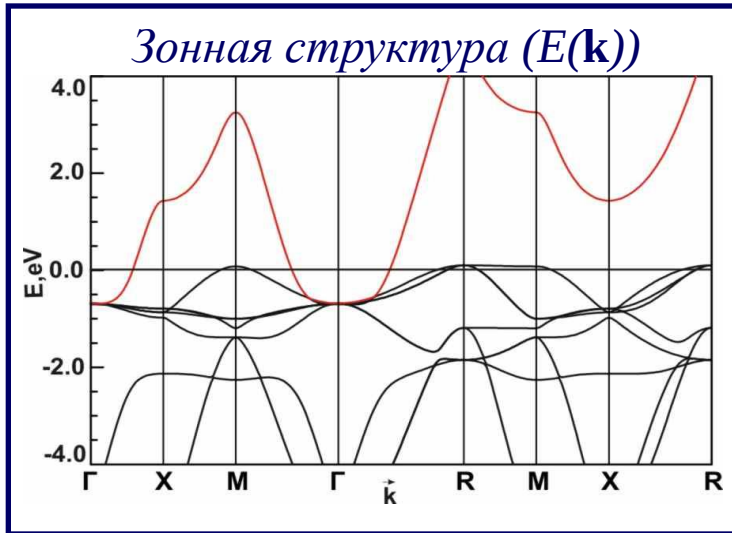
Электронная структура



3. Зачем нужны квантовохимические методы?

Конечная информация

Электронная структура



Эксперимент:

прямой:

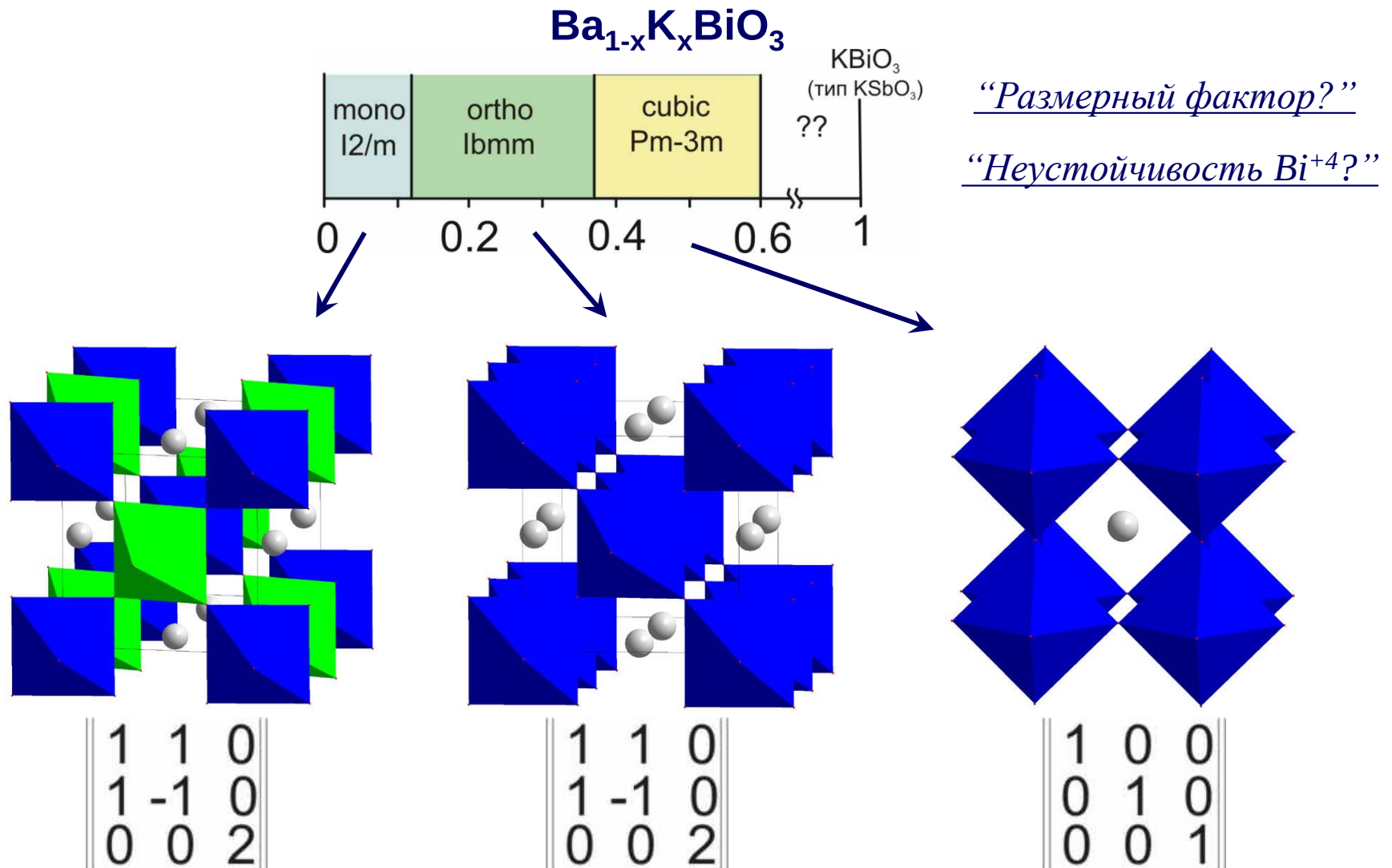
1. UV/VIS спектроскопия (DOS)
2. ARPAS, Комптоновская спектроскопия и т.п. (FS)

косвенный:

1. Физические свойства (проводимость, магнитные свойства и т.п.)

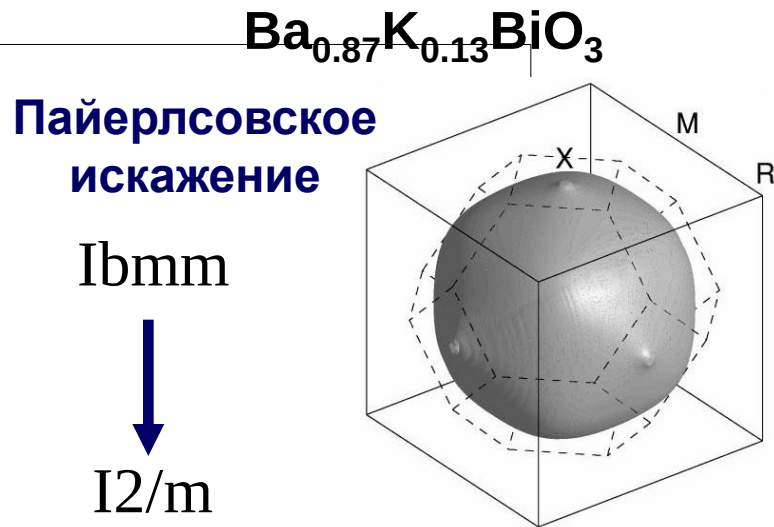
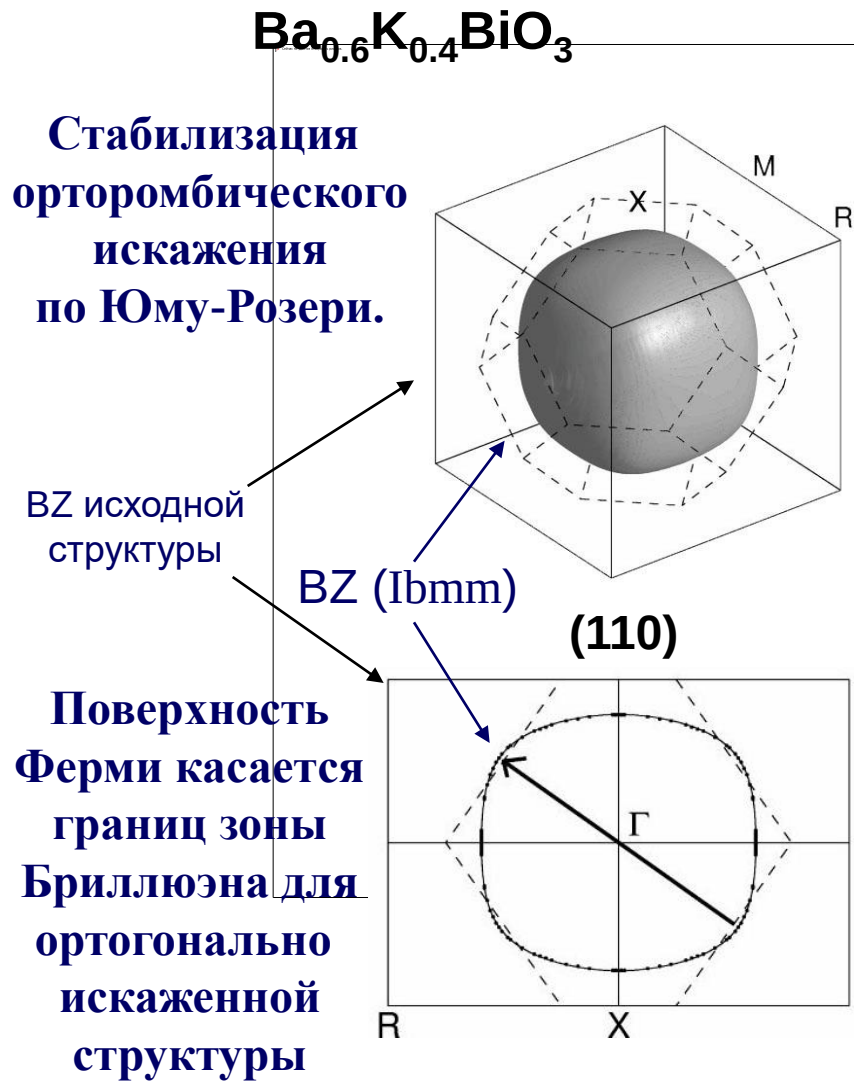
4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

Зарядовое упорядочение и понижение симметрии

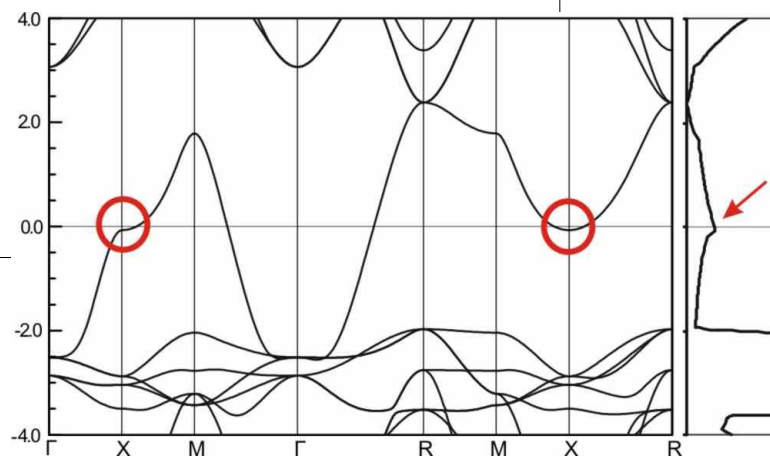


4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

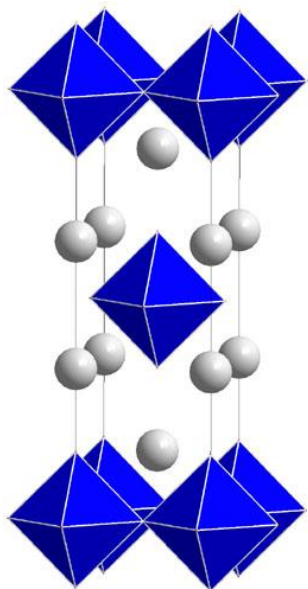
Зарядовое упорядочение и понижение симметрии



Зонная структура и плотность состояний BaBiO_3

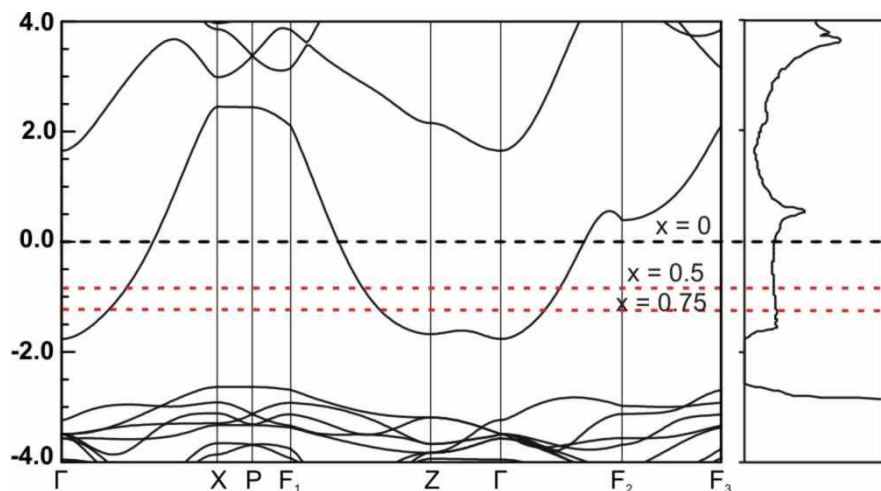


4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры Стабильность/нестабильность гомологов

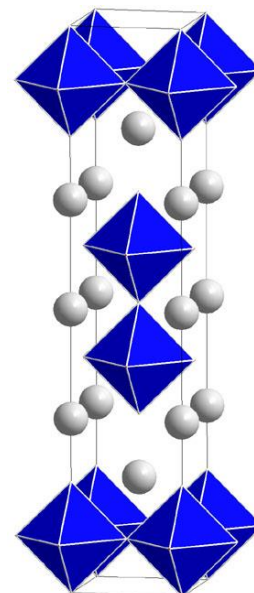


Получен только в виде
фазы в составе
многофазной смеси

Присутствует запрещенная
зона (0.82 эВ)

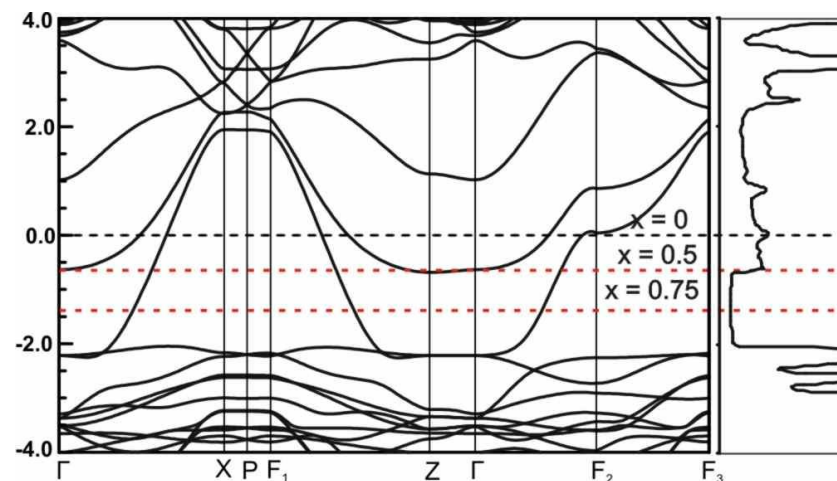


N.R.Khasanova et.al., Solid State Commun., 122 (2002) 189-193



Получен в чистом виде
для
ряда x

Запрещенная зона отсутствует

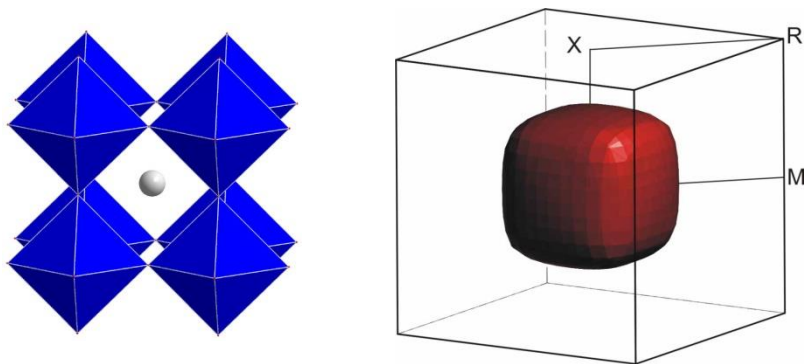


N.R.Khasanova et.al., In press.

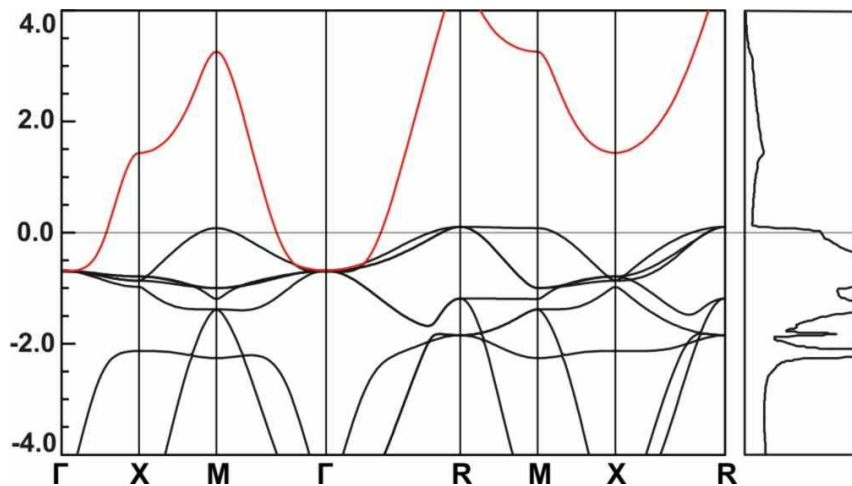
4. Взаимосвязь электронной и кристаллической структуры

Изменение структурного типа соединения

**$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x < 0.6 \sim 0.7$) –
топология перовскита**



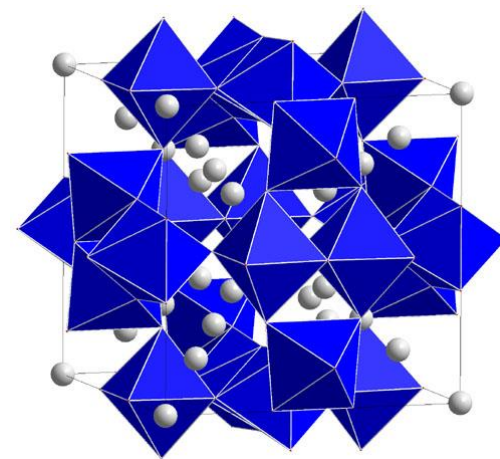
$E_g = 0$ – возможно заполнение σ^*



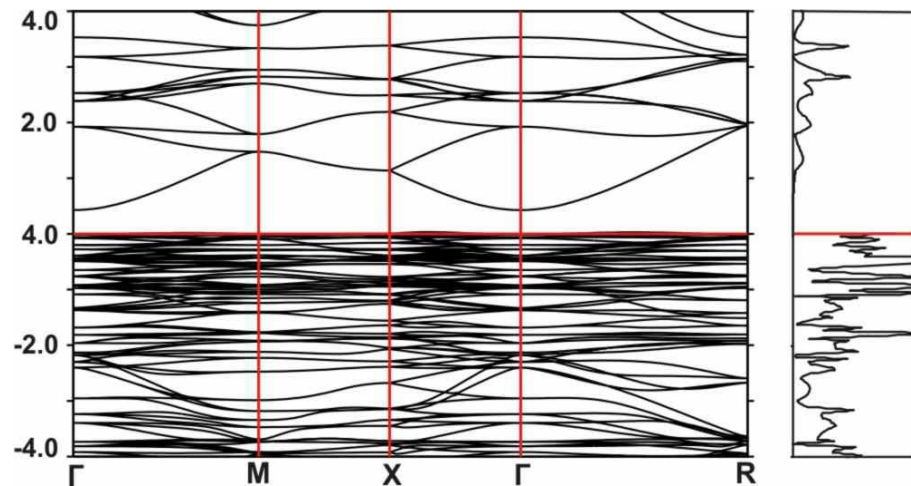
KBiO_3 ($t = 1.00$) – тип KSbO_3

Уменьшение
углов $\angle \text{Bi-O-Bi}$ –
усиление
 σ s-p
взаимодействия

P.Woodward et al.,
JACS, 126 (2004)
3175



$E_g = 0.45 \text{ eV}$



5. Динамика молекул и кристаллов

Простейший случай: пошаговый расчет

1. Оптимизация параметров элементарной ячейки:

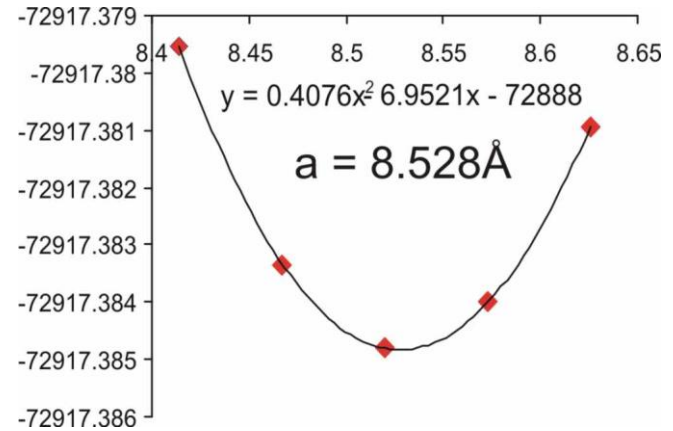
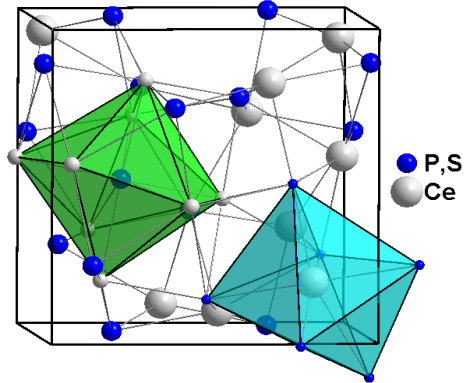
Ce_4P_3 – не существует

$\text{Ce}_4(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ – тип анти- Th_3P_4 ,

$I-43d$, $a = 8.92\text{--}9.01\text{\AA}$

$a_{\text{extrap}}(\text{Ce}_4\text{P}_3) = 8.74\text{\AA}$

P.Chizhov et.al., In press.



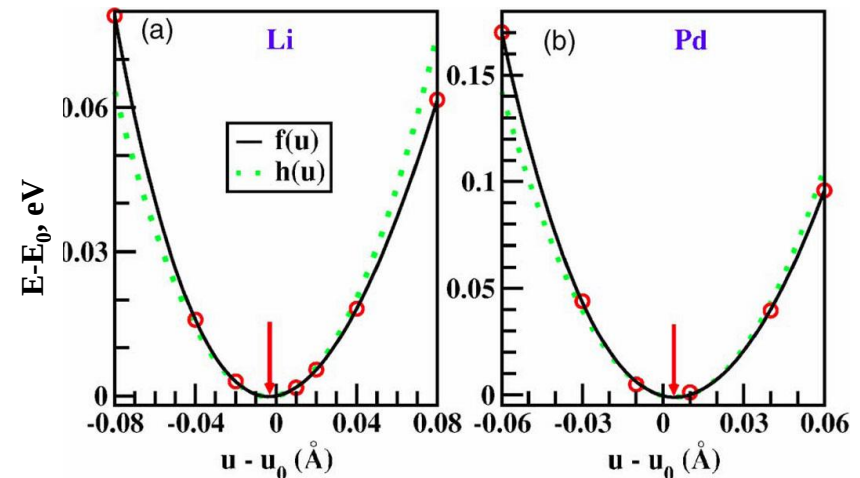
2. Оценка частот фононных мод (“frozen fonons”):

Расчет частот фононных мод в
сверхпроводнике $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$.

Pd смещается по $[011]$,

Li – по $[111]$

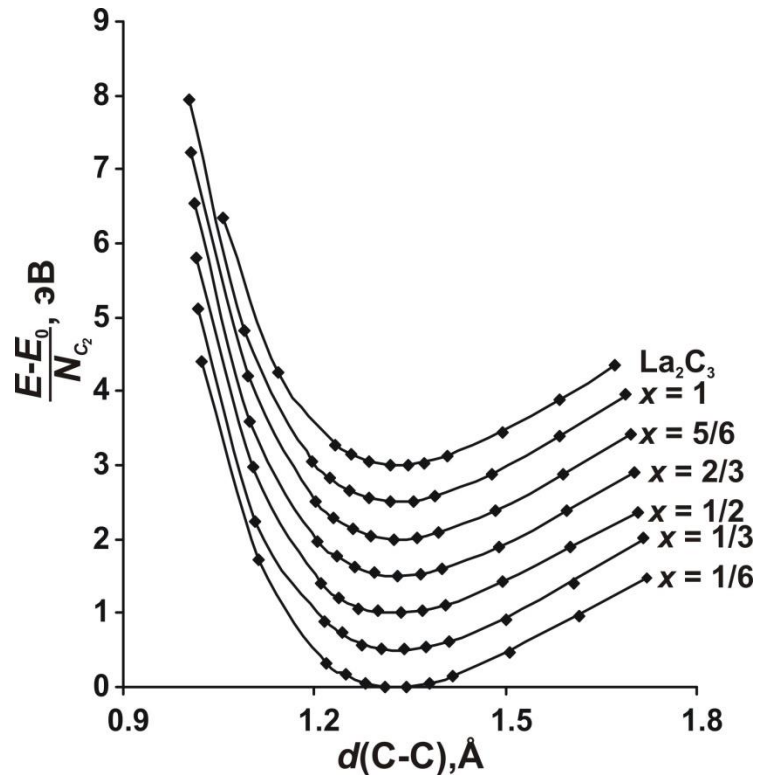
Две моды $A_g(\Gamma)$:
 Li , $\omega = 40.6\text{meV}$
 Li/Pd , $\omega = 13.0\text{meV}$



K.-W. Lee, W.E.Pickett. Phys.Rev.B., 72 (2005) 174505

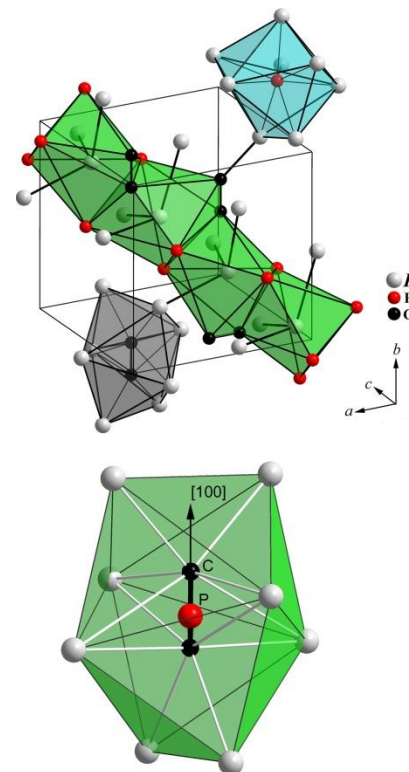
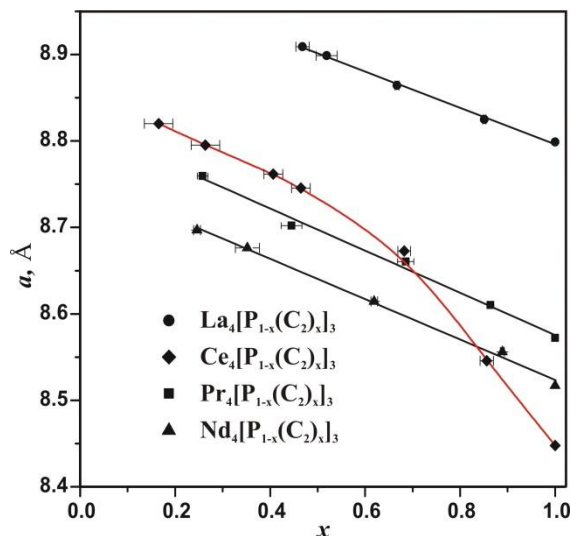
5. Динамика молекул и кристаллов

Зависимость полной энергии $\text{La}_4(\text{P}_{1-x}(\text{C}_2)_x)_3$ от расстояния C-C (расчет методом FPLO)



Параметры аппроксимации зависимости потенциалом Морзе

$$E = E_0 + D \left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right]^2$$



1. Состояние углеродного аниона C_2 не зависит от состава
2. r_0 (1.33Å) и ν_0 (1434 cm^{-1}) соответствуют двойной связи $\text{C}=\text{C}$.
3. Рассчитанная граница области гомогенности $x \approx 0.33$ ($\text{LaP} + \alpha\text{-La} + \text{La}_2\text{C}_3$)

5. Динамика молекул и кристаллов

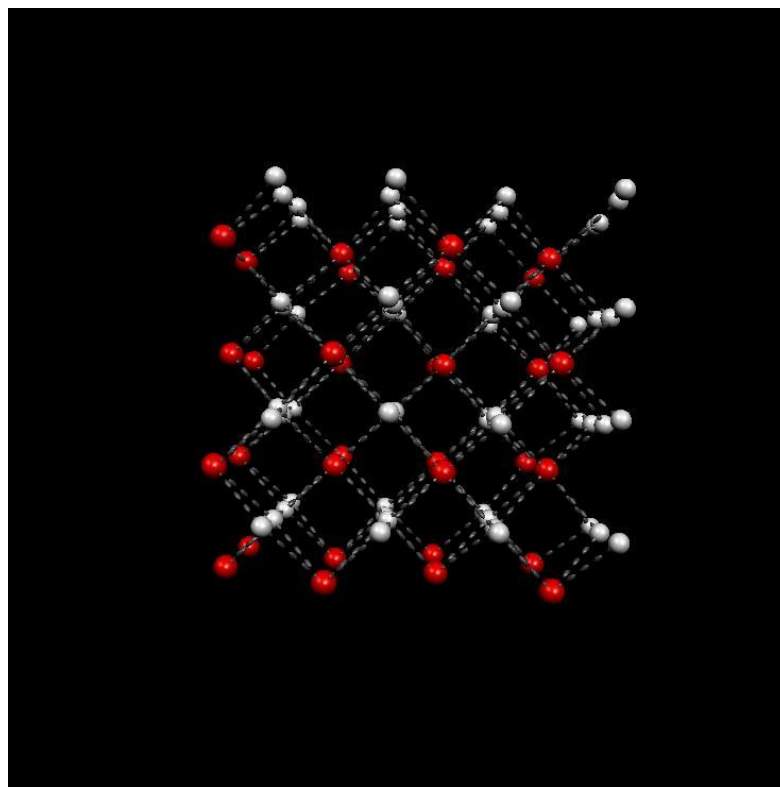
“Ab initio” Molecular Dynamics (MD)

Метод аналогичен
«классической» MD, но
расчет потенциалов и их
производных
в каждой точке ведется
«из первых принципов»

Расчет
подвижности
ионов, энергий
активаций
перемещений ионов
и т.п.

Очень ресурсоемок...

*Ab initio MD моделирование
YSZ ($Y_{0.25}Zr_{0.75}O_{1.875}$)*



7. Проблемы и решения

Современные ограничения в расчетных методах

1. Разупорядоченные структуры

1.1 Упорядоченные модели

1.2 VCA (Virtual Crystal Approximation)

1.3 CPA (Coherent Potential Approximation) ☺



2. Квазикристаллы и модулированные/композитные структуры

Упорядоченные модели???

Точный учет 3+N мерной симметрии ☺!



3. Наночастицы

Это не кристалл! Это не молекула!

Новые подходы в квантовой химии...



4. Нехватка вычислительных ресурсов

Все менее актуальная проблема