

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

На основе *ab initio* молекулярно-динамического моделирования установлена динамическая разупорядоченность $[\text{VO}_3]$ групп в соединении $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$. Это первый пример динамического беспорядка в боратах. Было показано, что статическое разупорядочение групп VO_3 в кристаллах $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ может быть результатом закалки динамически неупорядоченных высокотемпературных модификаций.

2. Тема работы

$\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$: первый пример динамического беспорядка в кристалле бората.

3. Состав коллектива

1. Беккер Татьяна Борисовна, Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, в.н.с.
2. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
3. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
4. Сагатов Нурсултан; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение молекулярно-динамического моделирования в рамках теории функционала плотности бората $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$.

4.2. Современное состояние проблемы

Динамический беспорядок — хорошо известное явление, наблюдаемое при нагревании органических кристаллов. Он также достаточно широко распространен в неорганических соединениях с жесткими треугольными анионными группами, таких как карбонаты и нитраты[1], например NaNO_3 [2–5], KNO_3 [6,7], AgNO_3 [8,9] и карбонатах щелочноземельных металлов, таких как CaCO_3 [10–14], SrCO_3 [14,15] и BaCO_3 [14,15]. Для перечисленных соединений переход в динамически неупорядоченное состояние реализуется при высоких температурах, обычно близких к температуре плавления или

разложения. Типичным примером является кальцит CaCO_3 , в структуре которого свободное вращение $[\text{CO}_3]$ групп вокруг тройной оси начинается при 1200 К в атмосфере CO_2 непосредственно перед разложением [10,11].

Несмотря на структурное сходство карбонатов и ортоборатов, динамическое разупорядочение $[\text{BO}_3]$ групп пока не было описано. В то же время известны структуры со статистическим разупорядочением групп BO_3 [16]. Как было высказано предположение [16], наблюдаемый статический беспорядок может быть результатом закалки высокотемпературных модификаций. Поскольку большинство коммерческих кристаллов боратов выращиваются из высокотемпературных растворов, информация о высокотемпературных фазовых переходах, которые могут влиять на микроструктуру и особенности выращиваемых кристаллов, имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Основываясь на том, что ортобораты с жесткими анионными $[\text{BO}_3]$ группами могут быть изоструктурными карбонатам [17], мы предполагаем возможность свободного вращения $[\text{BO}_3]$ групп при температурах ниже плавления. Учитывая меньшую молекулярную массу группы $[\text{BO}_3]$ по сравнению с $[\text{CO}_3]$ группой, можно предположить более низкую температуру разупорядочения боратов по сравнению с карбонатами. Ортоборат бария $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ [18] был выбран в качестве объекта исследования из-за его уникальной структуры, которая образована «каркасом» $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ с каналами вдоль оси *c*. «Каркас» $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ [17,19,20] содержит два типа $[\text{BO}_3]$ групп, которые параллельны плоскости *ab* и которые вне этой плоскости. Каналы в «каркасе» диаметром 5,68–5,85 Å состоят из чередующихся кубических и антикубических пустот, образованных атомами бария (рис. 1). И кубические, и антикубические пустоты заполнены статически разупорядоченными $[\text{BO}_3]$ группами. Для проведения молекулярно-динамического (МД) моделирования мы использовали структурную модель $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$, описанную в нашей предыдущей работе [18], со статически упорядоченными $[\text{BO}_3]$ группами в кубических и антикубических пустотах (рис. 1). $[\text{BO}_3]$ треугольники, расположенные в кубах, будем обозначать как С-1 и С-2, а в антикубах – АС-1 и АС-2 (рис. 1).

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Полные энергии и силы были рассчитаны путем решения уравнения Шредингера на основе проекционных присоединенных плоских волн в рамках теории функционала плотности в программе VASP [21, 22]. Эффекты обменно-корреляционного взаимодействия рассматривались в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердю-Ванга [23]. Были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы с электронной конфигурацией s^1 (Ba), s^2p^1 (B) и s^2p^4 (O). Мы провели *ab initio* молекулярно-

динамическое (МД) моделирование при конечной температуре, чтобы исследовать эволюцию структуры $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ с увеличением температуры при атмосферном давлении. Все МД расчеты проводились в изотермически-изобарическом ансамбле NPT (N – число частиц, P – давление и T – температура) с использованием термостата Ланжевена. Для интегрирования классических уравнений движения Ньютона использовался алгоритм Верле, а поиск основного состояния оценивается в рамках эффективной итеративной схемы диагонализации матрицы. Временной шаг интегрирования был установлен равным 1 фс. Моделирование проводилось в диапазоне температур 300–1700 К в течение 20–30 пс. Интегрирование зоны Бриллюэна проводилось только по Γ -точке. Энергия обрезки плоских волн была установлена равной 400 эВ. Температура моделирования и кристаллографические свойства были получены на основе их усреднений по времени, полученных за время не менее 15 пс, исключая первые 2 пс моделирования. Структура $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ была аппроксимирована сверхячейкой, содержащей 352 атома, которые представляют собой суперячейку $1 \times 2 \times 1$ рассматриваемой ниже элементарной ячейки.

4.4. Полученные результаты

Как и ожидалось, аномального поведения $[\text{VO}_3]$ треугольников при низких температурах не наблюдалось. При 314 К равновесный угол либрации ψ для $[\text{VO}_3]$ треугольников в кубах С-1 и С-2 равен 0° , т.е. $[\text{VO}_3]$ треугольники параллельны плоскости ab , а угол ψ для $[\text{VO}_3]$ треугольников в антикубах АС-1 и АС-2 равен -17° и 17° соответственно. Три атома кислорода С-1 колеблются в положении равновесия 231° , 140° и 267° , а три атома кислорода С-2 колеблются в положении 107° , 230° и 346° от оси b (рис. 3а и б).

При температуре 527 К наблюдается первая перегруппировка атомов. При такой перестановке АС-2 резко меняет свое равновесие на 90° (рис. 2), так что горизонтальное положение меняется на вертикальное (плоскость треугольника становится параллельной оси c). Равновесное ψ АС-1 качественно не меняется, а увеличивается со -17° до -23° . С-1 меняет свое положение равновесия на антиориентированное, поворачиваясь вокруг тройной оси на $\sim 60^\circ$ (что эквивалентно повороту на 180°) (рис. 2 и 3). С-2 не меняет своего первоначального равновесия ψ и θ .

При температуре 728 К С-1 постепенно начинает менять исходную ориентацию, иногда перескакивая на $\Delta\theta \approx \pm 60^\circ$ из исходного положения равновесия, оставаясь там менее 1 пс, и возвращается к исходной ориентации (рис. 2). При этой температуре функция распределения ориентации С-1 характеризуется наличием трех интенсивных максимумов при 87° , 203° и 320° , соответствующих исходной равновесной ориентации, а

также трех дополнительных менее интенсивных максимумов при 23° , 140° и 267° , что соответствует антиориентировке (рис. 3а).

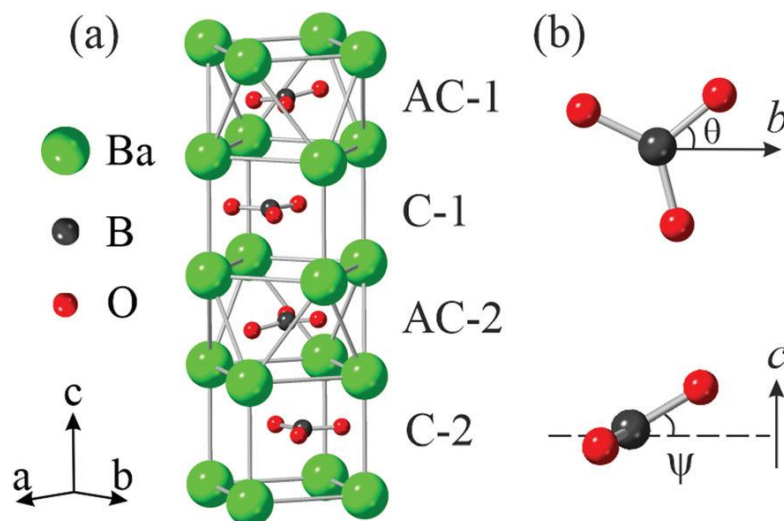


Рис. 1. (а) Фрагменты структурного канала в моделируемом $Ba_3(VO_3)_2$ и (б) схема, показывающая угол поворота θ вокруг оси третьего порядка VO_3 треугольника и угол либрации ψ вокруг оси, перпендикулярной оси третьего порядка.

При температуре 1041 К происходит вторая перегруппировка атомов. При этой температуре С-1 вращается в одном направлении, переключившись на $\Delta\theta \approx 60^\circ$ в среднем каждые 2,8 пс и совершая полный оборот вокруг оси третьего порядка. Функция распределения ориентаций С-1 характеризуется теми же шестью максимумами, три из которых соответствуют исходной равновесной ориентации, а остальные три — антиориентации (рис. 3а). Это означает, что VO_3 занимают обе ориентации в среднем одинаковое время. Кроме того, при этой температуре АС-1, как и АС-2, меняет свое равновесие ψ на $\sim 90^\circ$.

При температуре 1551 К происходит третья перегруппировка атомов. АС-1 и АС-2 меняют свое равновесие ψ с $+90^\circ$ на -90° , т.е. меняют свою первоначальную ориентацию на антиориентацию. С-2 начинает вращаться, со временем меняя свое положение $\Delta\theta \approx \pm 60^\circ$. Распределение θ для С-2 показывает, что треугольник остается в исходной ориентации дольше, чем в антиориентации. Однако это может быть связано с тем, что расчеты ограничены по времени и в действительности обе ориентации заняты одинаковое время, как и для С-1.

Наконец, при температуре 1748 К происходит четвертая перегруппировка атомов. При этом распределение углов поворота С-1 и С-2 имеет шесть плавных максимумов (рис. 3а и б). Изменение угла поворота С-1 и С-2 во времени (рис. 2) позволяет предположить,

что треугольники вращаются непрерывно и не остаются надолго в каком-либо положении. И С-1, и С-2 колеблются вокруг плоскости *ab* (равновесие $\psi = 0^\circ$) с амплитудами ортогональных колебаний $\pm 39^\circ$ и $\pm 34^\circ$ соответственно (рис. 3с, d). Кроме того, и АС-1, и АС-2 имеют три предпочтительных значения ψ : -90° , 0° и $+90^\circ$, и они свободно вращаются относительно оси *b*, т.е. ψ для АС-1 и АС-2 имеют сферическое распределение. В неупорядоченное состояние переходят также $[\text{VO}_3]$ треугольники, расположенные в каналах, и $[\text{VO}_3]$ треугольники «каркаса», находящиеся вне плоскости *ab*. Они начинают перекручиваться на $\sim \pm 120^\circ$, что приводит к увеличению объема элементарной ячейки. $[\text{VO}_3]$ треугольники в «каркасе», параллельные плоскости *ab*, остаются в исходном состоянии во всем диапазоне температур.

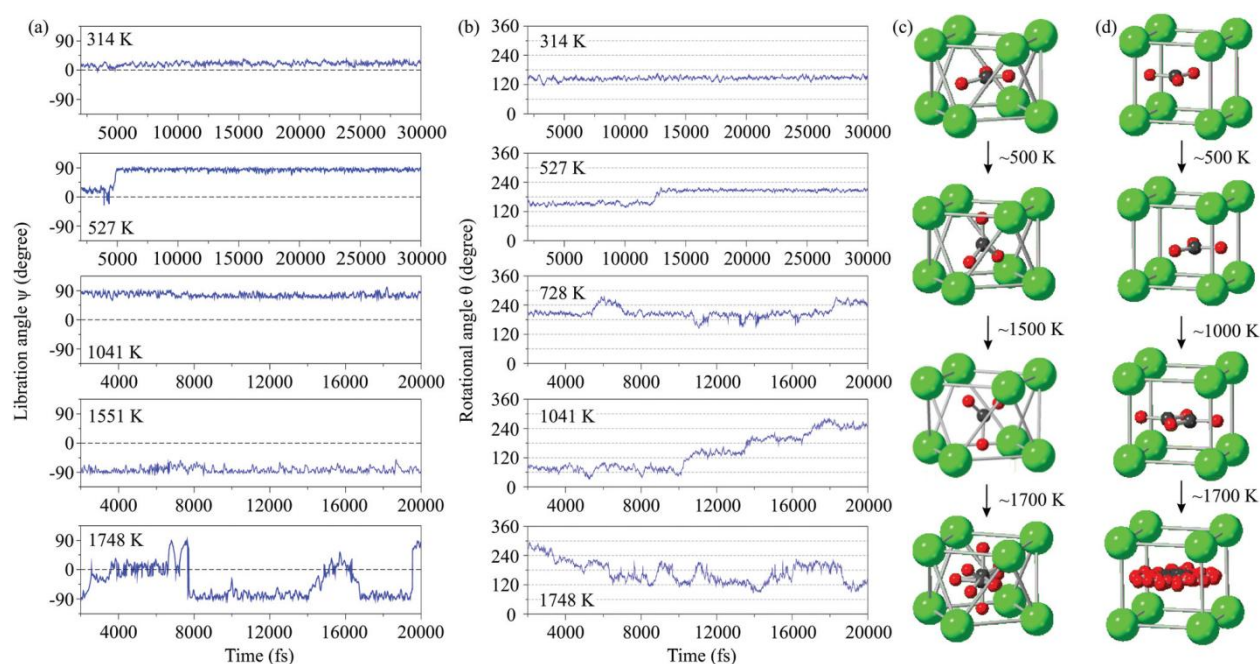


Рис. 2. (а) Угол либрации АС-2 и (b) угол вращения С-1 как функции времени моделирования. (с) Эволюция равновесных ориентаций АС-2 и (d) С-1 с повышением температуры. Ориентация и обозначение атомов такие же, как показано на рис. 1.

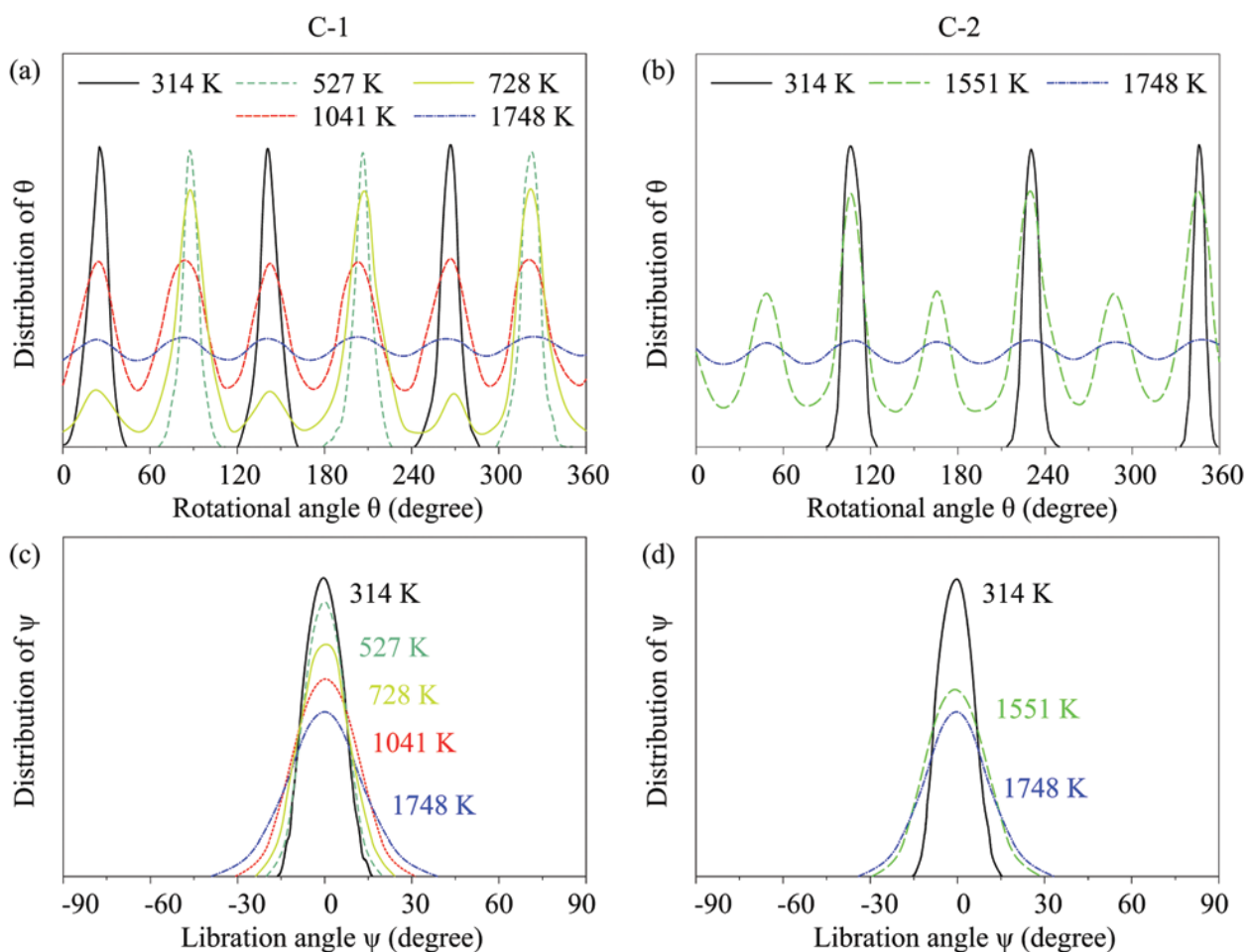


Рис. 3. (а и б) Распределение углов вращения и (с и д) либрации C-1 и C-2 при разных температурах.

Первая перегруппировка атомов $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ при ~ 500 К сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки на $\sim 1\%$ (рис. 4а). При второй и третьей перегруппировках атомов при ~ 1000 К скачкообразных изменений объема не наблюдается. Четвертая перегруппировка атомов при ~ 1700 К сопровождается резким увеличением объема элементарной ячейки на $\sim 3\%$ (рис. 4), вызванным динамическим разупорядочением $[\text{VO}_3]$ треугольников в каркасе $[\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6]^{6+}$. Как видно из рис. 4б, ось **b** наиболее чувствительна к структурным изменениям. Первая и вторая перегруппировки атомов, скорее всего, являются промежуточными этапами к динамически разупорядоченному состоянию. Поскольку время моделирования ограничено несколькими десятками пикосекунд, эти промежуточные стадии можно объединить в одну, и неясно, будут ли они наблюдаться в стандартном рентгеновском дифракционном эксперименте.

Описанное динамическое разупорядочение $[\text{VO}_3]$ групп в кубических пустотах в $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ аналогично разупорядочению $[\text{XO}_3]$ групп ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$) в карбонатах и нитратах, а поведение $[\text{VO}_3]$ групп в антикубах не имеют такой аналогии. Для кальцита, например,

происходит фазовый переход в динамически неупорядоченную фазу $\text{CaCO}_3\text{-IV}$, где группы $[\text{CO}_3]$ имеют две преимущественные ориентации. При дальнейшем повышении температуры $\text{CaCO}_3\text{-IV}$ переходит в «полностью» разупорядоченное состояние $\text{CaCO}_3\text{-V}$, в котором $[\text{CO}_3]$ группы вращаются непрерывно и не остаются надолго в каком-либо положении [11–13]. Аналогично, это применимо к $[\text{VO}_3]$ группам в кубических пустотах в $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$. Переход CaCO_3 в неупорядоченное состояние начинается, когда угол либраций $[\text{CO}_3]$ групп вокруг оси, перпендикулярной оси третьего порядка молекулы, превышает критическое значение $\sim 45^\circ$ [11,14]. Аналогично и в случае $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ динамическое разупорядочение $[\text{VO}_3]$ групп, расположенных в кубах, начинается, когда угол либрации превышает $\sim 30^\circ$ (рис. 3).

Благодаря такому перпендикулярному расположению соседних $[\text{VO}_3]$ групп наблюдалось еще одно уникальное явление — временное образование $[\text{B}_2\text{O}_6]$ групп. Соседние $[\text{VO}_3]$ группы в антикубе и кубе при своих колебаниях иногда сближаются друг с другом и образуется связь В–О. Один из концевых атомов кислорода становится мостиковым, и две отдельные $[\text{VO}_3]$ группы превращаются в группу $[\text{B}_2\text{O}_6]$, состоящую из соединенного $[\text{VO}_3]$ треугольника и $[\text{VO}_4]$ тетраэдра (рис. S6, ESI[†]). Длина этой новообразованной связи В–О равна 1,85 Å. Эта величина превышает среднюю и максимальную длины связи В–О внутри $[\text{VO}_3]$ треугольников при колебаниях (в тех же условиях) на 22 и 11 % соответственно и короче такого же среднего расстояния В–О до образования связи на $\sim 50\%$. Подобные явления с образованием временных связей наблюдаются при температурах выше 1500 К; из-за больших амплитуд колебаний атомов группы $[\text{VO}_3]$ в антикубах на одних интервалах времени притягиваются к верхним $[\text{VO}_3]$ группам в кубах, а на других интервалах времени к нижним $[\text{VO}_3]$ группам в кубах, изменяя, таким образом, угол либрации от 90° до -90° .

Как было показано ранее, разупорядочение $[\text{VO}_3]$ групп «каркаса» начинается при температурах 1500–1700 К, что близко к экспериментально установленной температуре плавления (1640 К) $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$. Этот результат показывает, что подрешетка легких элементов, вероятно, плавится при более низкой температуре, чем подрешетка бария, т.е. плавлению, скорее всего, предшествует разупорядочение $[\text{VO}_3]$ групп «каркаса».

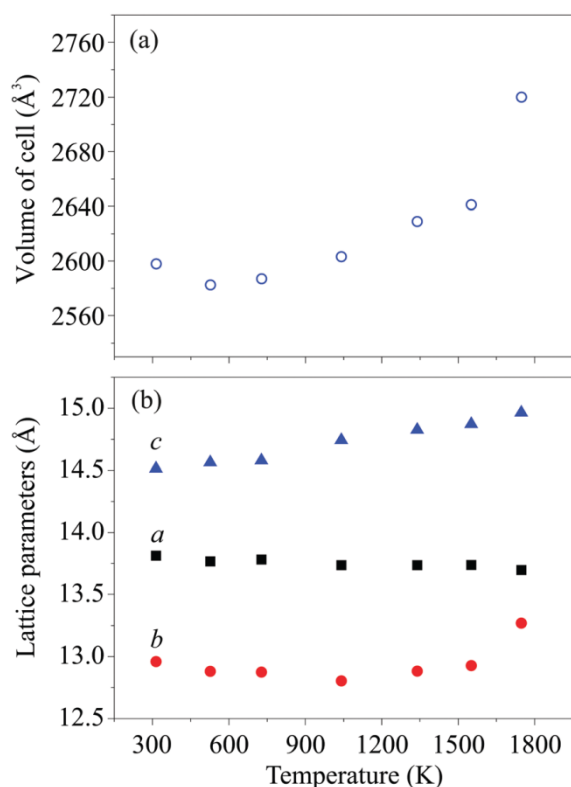


Рис. 4. (a) Объем и (b) параметры решетки $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ в зависимости от температура.

Следует отметить, что две предпочтительные ориентации динамически разупорядоченных $[\text{VO}_3]$ групп, расположенных в бариевых кубах, эквивалентны ориентациям статически разупорядоченных $[\text{VO}_3]$ групп. Поскольку $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ был синтезирован при высоких температурах около ~ 1500 К [19], статический беспорядок $[\text{VO}_3]$ групп при комнатной температуре, скорее всего, возникает в результате закалки динамически разупорядоченного состояния. Для проверки этой гипотезы мы снизили температуру при моделировании с 1500 К до 300 К, т.е. взяли структуру в динамически разупорядоченном состоянии и использовали ее в качестве стартовой модели в расчете при комнатной температуре. Результаты показали, что два $[\text{VO}_3]$ треугольника с одинаковой исходной ориентацией закаливаются из динамически разупорядоченного состояния до 300 К с разными ориентациями (рис. 5), что подтверждает нашу гипотезу о связи статических и динамических беспорядков.

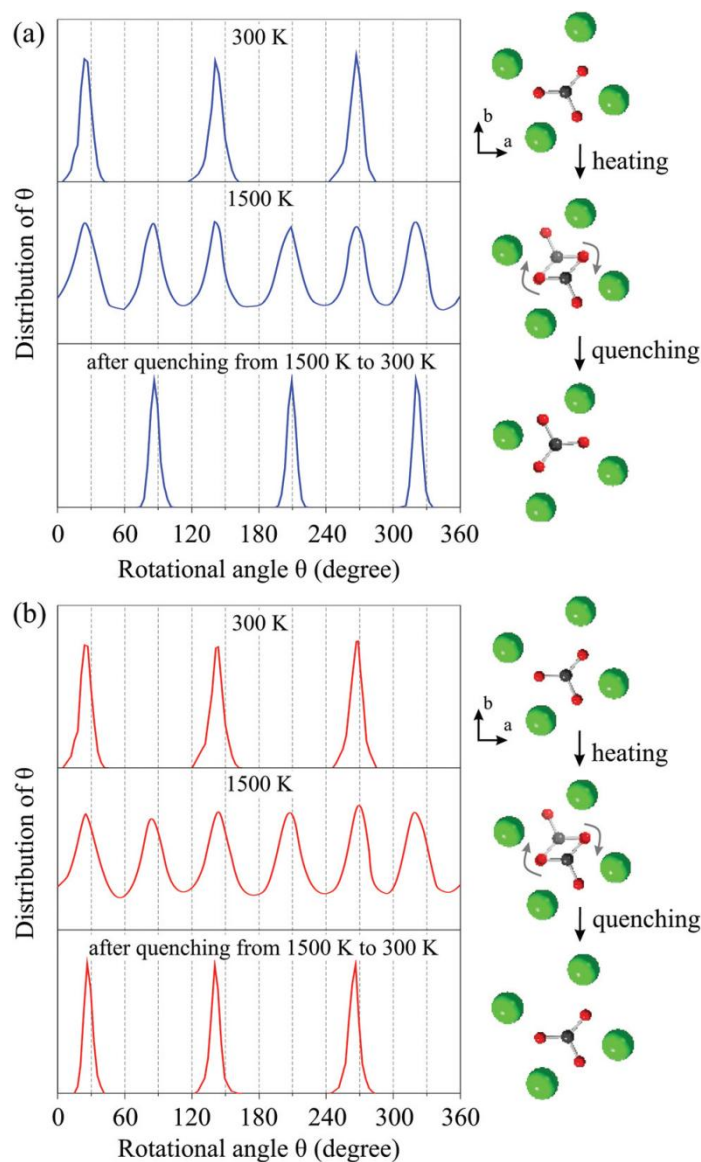


Рис. 5. Распределение углов вращения исходно эквивалентных $[\text{BO}_3]$ групп после нагрева и последующей закалки.

Еще одним соединением, имеющим структуру, близкую к $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ и отличающуюся от него количеством статически неупорядоченных состояний $[\text{BO}_3]$ треугольников, является $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [24]. Можно предположить, что структура $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ характеризуется аналогичным беспорядком при высоких температурах и экспериментально наблюдаемый статический беспорядок является результатом закалки динамически неупорядоченного состояния.

Следуя гипотезе, согласно которой наблюдаемое в экспериментах статическое разупорядочение атомов кислорода вокруг неподвижных (при полной заполненности) атомов бора является результатом закалки динамически неупорядоченной фазы, в качестве следующего кандидата можно предложить кристалл $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ [24] для которого динамически неупорядоченное состояние можно наблюдать при высоких

температурах. Структуры с такой кристаллохимической особенностью среди боратов встречаются редко. В работе Филатова и др. [24] структура $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ охарактеризована как первая структура со статически разупорядоченным кислородом вокруг неподвижного атома бора. Однако, по аналогии с карбонатом, наличие статического беспорядка не является обязательным условием существования высокотемпературного разупорядоченного состояния, и может существовать также ряд боратов, у которых будет обнаружено это структурное явление.

Исследование поддержано Российским научным фондом, грант №. 21-19-00097.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Sagatov, N.E., Gavryushkin, P.N., Bekker, T.B. and Litasov, K.D. (2022) $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$: the first example of dynamic disorder in a borate crystal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(27), 16437-16441.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным. Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ.