

Kīmiskās atziņas no kristāliskajām orbitālēm

Andrejs Česnokovs¹, Deniss Grjaznovs¹, Guntars Zvejnieks¹, Jurijs Mastrikovs¹, Juris Purāns¹,

Dmitrijs Bočarovs¹, Jevgēnijs Kotomins^{1,2}

¹*Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts*

²*Maksa Planka Cietvielu pētījumu institūts, Štutgarte, Vācija*

Vienkārši, bet prognostiski ķīmisko saišu modeļi ir vērtīgi rīki materiālu ķīmijas saprašanai, īpaši cietvielās. Šīs metodes parasti iedala no blīvuma atvasināmajās (lādiņi, to telpisks sadalījums utt.) un no orbitālem atvasināmajās metodes. Orbitālo metožu priekšrocības, piemēram, kristālu orbitāļu Hamiltoniāna populācijas analīze (Crystal Orbital Hamiltonian Population, COHP), izriet no fakta, ka tās spēj atvasināt saistošās un irdinošās mijiedarbības no orbitāļu fāzēm. Tas sniedz informāciju, kas labāk atbilst ķīmiskajai izpratnei par atomiem un molekulām.

Šajā darbā mēs apkopojam mūsu aktuālus pētījumus, kuros mēs izmantojam COHP metodi, un parādām iegūstamās ķīmiskās atziņas, kas ir atvasinātas no blīvuma funkciju teorijas aprēķiniem. Mēs izpētām Zn—O ķīmiskās saites gan cinka oksīdā, gan cinka peroksīdā, lai noskaidrotu potenciālus elektrovadītspējas veidus šajos materiālos. Mēs pielietojam COHP, lai izpētītu protonu pārneši BaFeO_{3-δ}, atklājot izteiktu divpakāpju procesu. Visbeidzot, apvienojot COHP un kristāliskās simetrijas analīzi, mēs izskaidrojam Jāna-Tellera efektu, ko novēro Sr₂FeO₄ pirmās kārtas Ruddlesdena–Poppera fāzē. Šie atklājumi sniedz būtisku vadlīniju turpmākiem pētījumiem par izkropļojuma mehānismiem kristālos, nodrošinot visaptverošu izpratni par to ietekmi.

Chemical insights from crystal orbitals

Andrejs Česnokovs¹, Deniss Grjaznovs¹, Guntars Zvejnieks¹, Jurijs Mastrikovs¹, Juris Purāns¹,

Dmitrijs Bočarovs¹, Jevgēnijs Kotomins^{1,2}

¹*Institute of Solid State Physics, University of Latvia*

²*Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany*

Simple yet predictive bonding models are crucial tools for understanding materials' chemistry, particularly in the solid state. These techniques are typically categorized into density-based (charges, spatial partitioning, etc.) and orbital-based methods. The advantages of orbital-based methods, such as Crystal Orbital Hamiltonian Population analysis (COHP), stem from directly delineating bonding and antibonding contributions from orbital phases. This yields a depiction more aligned with chemists' orbital-based comprehension of atoms and molecules.

In this work, we summarise our recent studies employing COHP analysis and show obtainable chemical insights derived from density functional theory calculations. Specifically, we explore Zn—O bonds in both ZnO and ZnO₂ to elucidate potential modes of electrical conductivity within these materials. We apply COHP to investigate proton transfer in BaFeO_{3-δ}, revealing a distinct two-step process. Finally, by merging COHP and crystal symmetry analysis, we explain the Jahn-Teller distortion observed in the first-order Ruddlesden–Popper phase of Sr₂FeO₄. These findings provide crucial guidance for future studies on distortion mechanisms in crystalline materials, ensuring a comprehensive understanding of their effects.

The financial support of M-Era.net project HetCat (“Engineering of two-dimensional heterostructural photocatalysts for H₂ generation”) is greatly acknowledged.