

# Vom Konzept lokaler Ergodizität hin zu erweiterten Phasendiagrammen\*\*

Scott M. Woodley\* und Alexey A. Sokol

Ab-initio-Rechnungen · Metastabile Phasen ·  
Phasendiagramme · Strukturvorhersage

Ist es möglich, stabile oder metastabile Modifikationen einer Verbindung aus der chemischen Formel oder nur mit Kenntnis ihrer Stöchiometrie vorherzusagen? Und warum sollte man metastabile Strukturen mit einbeziehen? Zustände höherer Energie sind wichtig in der realen Welt, und wir müssen untersuchen, warum und wie lange solche metastabilen Phasen existieren können. Die Erhaltung der lokalen Stöchiometrie und Homogenität stellt eine weitere Komplikation dar, wenn es mögliche Phasen zu berücksichtigen gilt: Wann ist eine bestimmte Stöchiometrie für eine feste Lösung günstiger? Wird je nach Stöchiometrie eine mikro- oder makroskopisch geordnete Phase überwiegen? Da der Zustand der chemischen Materie von den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Drucks abhängen wird, kann das für thermodynamisch stabile Phasen gezeichnete Phasendiagramm eine partielle Antwort geben. Eine vollständigere Antwort wurde nun in Form eines erweiterten Phasendiagramms vorgeschlagen,<sup>[1]</sup> das die Begrifflichkeit der *Lebensdauer* metastabiler Phasen mit einschließt. Der neuartige Ansatz wurde auf das Beispielsystem  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Br}$  angewendet. Die rationale Synthese neuer Verbindungen und Strukturen ist ein langjähriges Forschungsziel der Gruppe um Jansen,<sup>[2]</sup> das auf spektakuläre Weise mit der Synthese vorhergesagter Lithiumhalogenidstrukturen realisiert wurde.<sup>[3]</sup> Das erweiterte Phasendiagramm wird durch Simulationsläufe erzeugt und liefert Informationen über die Existenz und Stabilität möglicher Verbindungen, aus denen Anhaltspunkte für mögliche Syntheserouten abgeleitet werden können. Diese Arbeit baut auf früheren Fortschritten in der Entwicklung einer übergreifenden Strategie zur gezielten Syntheseplanung auf.<sup>[4]</sup>

Obwohl Materie ständig ihre Konfiguration (ihren Zustand) ändert, kann bei endlichen Temperaturen die mittlere Konfiguration über einen gewissen Zeitraum in einer einzelnen Form beständig sein. Diese Form entspricht typischerweise einem lokalen Minimum der Potentialenergie oder einer Ansammlung von lokalen Minima, die durch kleine

Energiebarrieren voneinander getrennt sind. Die Ansammlung von Zuständen, die in diesem Zeitraum auf der Energiehyperfläche eingenommen werden, nennt man die lokale ergodische Region. Die Messung oder Beobachtungszeit sollte länger sein als die benötigte Zeit zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts, aber kürzer als die Zeit, in der das System seine gegenwärtige ergodische Region verlässt. Dies ist das Schlüsselkonzept, das die Autoren zur Bestimmung der Existenz und Parameter metastabiler Phasen anwenden. Im gewählten Beispielsystem, der festen Lösung von LiBr und NaBr, werden mehrere mögliche (metastabile) Strukturen gefunden, sogar für die Endglieder. Allerdings müssen alle Kationenanordnungen in diesen Strukturen in die Freie-Enthalpie-Rechnungen einbezogen werden. Die Prozedur generiert Strukturen und Kationenanordnung, die Lebensdauern und die freien Enthalpien – und somit die Hyperfläche der freien Enthalpie als eine Funktion des Li/Na-Verhältnisses, der Temperatur und der Lebensdauer. Indem sie den relevanten Teil der Hyperfläche für eine gegebene Beobachtungszeit beibehalten und dabei jeden der Strukturtypen mit einbeziehen, gelangen die Autoren zu einer neuen Darstellung der strukturellen Diversität, die in der Natur beobachtet oder im Labor synthetisiert werden kann.

Wie viel Aufwand erfordert es, das erweiterte Phasendiagramm aus Simulationen zu erzeugen? Es gibt drei große Herausforderungen, um die Prozedur auszuführen. Der erste Schritt ist eine globale Erforschung der Energiehyperfläche eines gegebenen chemischen Systems. Mit steigender Zahl an Atomkoordinaten erfordern Strukturvorhersagen (als ein wichtiger Forschungszweig innerhalb der Materialwissenschaften)<sup>[5]</sup> sehr viel Rechenzeit. So gibt es z.B. für einen isolierten Cluster von  $(\text{LaF}_3)_1$  nur ein lokales Energiedreieck (eine planare Struktur mit  $D_{3h}$ -Symmetry), aber eine rasche Suche für  $(\text{LaF}_3)_2$ ,  $(\text{LaF}_3)_3$ ,  $(\text{LaF}_3)_4$ ,  $(\text{LaF}_3)_5$  und  $(\text{LaF}_3)_6$  liefert sogleich 3, 11, 55, 286 bzw. über tausend Konfigurationen als lokale Minima. Der Aufwand zur Berechnung der Energie nimmt mit steigender Zahl der Atome unvermeidlich zu, und deshalb ist es wichtig, die Zahl der zu bewertenden Konfigurationen zu minimieren – die diskrete Zahl an lokalen Minima wird von den zahllosen anderen Konfigurationen, die die Energiehyperfläche dominieren, verdeckt.

Große Erfolge bei der Vorhersage neuer stabiler Strukturen wurden durch Data-Mining bekannter lokaler Minima (durch Einsetzen der interessierenden chemischen Elemente

[\*] Dr. S. M. Woodley, Dr. A. A. Sokol

Department of Chemistry, University College London  
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)  
E-Mail: scott.woodley@ucl.ac.uk  
Homepage: <http://www.ucl.ac.uk/klmc>

[\*\*] Wir danken Richard Catlow für hilfreiche Diskussionen und dem EPSRC (EP/F067496) für finanzielle Unterstützung.

in bekannte Strukturen von Verbindungen mit gleicher Stöchiometrie)<sup>[6]</sup> oder durch die Verwendung bestimmter Bindungs- oder Verknüpfungsmuster der angestrebten Strukturen erzielt.<sup>[7]</sup> Um neuartige Strukturtypen zu entdecken, ist jedoch ein alternativer Ansatz nötig, z.B. durch Erzeugen und Abschrecken von Zufallskonfigurationen mithilfe geeigneter Ab-initio-Elektronenstrukturtechniken.<sup>[8]</sup> Eine solche Brute-Force-Methode funktioniert jedoch nur bei einer kleinen Zahl von Unbekannten (d.h. Zahl der Atomkoordinaten oder möglichen Konfigurationen einer festen Lösung). Globale Optimierungstechniken, wie sie in Strukturvorhersagen angewendet werden, sind seit Maddox' kontroverser Anmerkung zur fehlenden Vorhersagefähigkeit seitens der Festkörperchemie entwickelt worden,<sup>[5]</sup> und solche Techniken werden noch heute verfeinert.<sup>[2,4,9]</sup>

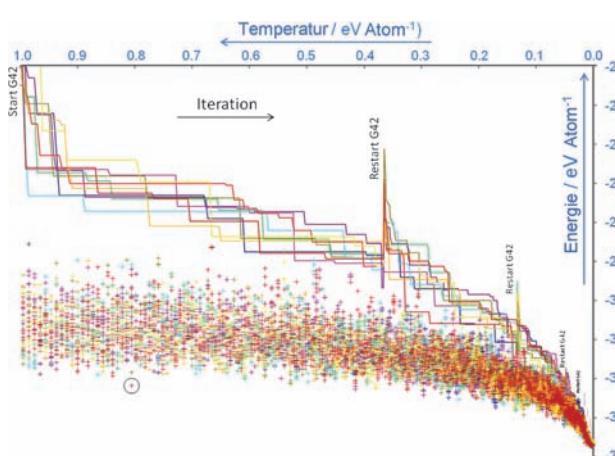
Ein bewährter Monte-Carlo-Ansatz beruht auf einem Abrastern der Energiehyperfläche nach dem Metropolis-Kriterium, das entscheidet, ob ein versuchter kleiner Schritt (eine zufällige Atomauslenkung von ursprünglich randomisierten Koordinaten) akzeptiert oder abgelehnt wird.<sup>[10]</sup> Der Temperaturparameter des Metropolis-Kriteriums wird langsam erniedrigt, sodass ein Abkühlprozess simuliert wird. Ein instruktiver Einblick in die Leistungsfähigkeit von Rechenverfahren zur Strukturvorhersage bietet Abbildung 1, in der die Evolution der „besten“ Energie für mehrere unabhängige Laufroutine aus einer kürzlichen Blindstudie, der Kristallstrukturvorhersage von  $\text{BaMgAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ , dargestellt ist.<sup>[11]</sup> An verschiedenen Punkten entlang jedes Pfades werden lokale Optimierungen vorgenommen, um die lokalen Minima zu untersuchen. Bei hohen Temperaturen wird eine Abfolge von Zufallskonfigurationen untersucht, und deshalb repräsentieren die lokalen Minima in der Nähe dieser Pfade Strukturen, die durch Abschrecken von Zufallstrukturen gefunden wur-

den. Es ist klar, dass niedrigerenergetische Minima zwar schnell erhalten werden können (siehe die eingekreisten Datenpunkte), diese aber energetisch sehr viel höher sind als viele lokale Minima, die beim Abschrecken gegen Ende des Abkühlvorgangs in irgendeinem der zehn Läufe gefunden werden.

Kehren wir zu den erweiterten Phasendiagrammen zurück: Im zweiten Schritt werden die Lebensdauern der hypothetischen Phasen ermittelt. Ein Schwellenalgorithmus wird angewendet, der ungefähre Werte der Energiebarrieren in der Umgebung lokaler Minima und der Wahrscheinlichkeitsflüsse zwischen diesen Minima als Funktion der Energie und Temperatur liefert.<sup>[12]</sup> Der erforderliche Rechenaufwand ist gewöhnlich in der gleichen Größenordnung oder größer wie derjenige der globalen Suche.

Als drittes wird die freie Enthalpie der verschiedenen Phasen ermittelt. Hierzu könnte leicht die explizite Behandlung der thermischen Anregungen einbezogen werden, bei allerdings größerem Rechenaufwand. Ohne die Schwingungsbeiträge kann die Mischungsenthalpie routinemäßig mit Ab-initio- oder Molekülmechanikmethoden berechnet werden. Freie-Enthalpie-Kurven als Funktion des Kationenverhältnisses sind für viele feste Lösungen in der Literatur verfügbar und verweisen oftmals auf die Existenz von Mischbarkeitslücken.<sup>[13]</sup> Die Anwendung von globalen Optimierungstechniken zur Strukturvorhersage auf der Energiehyperfläche wird ebenfalls immer mehr zur Routine. Deshalb stellt die Einführung des Konzepts der lokalen Ergodizität mit dem Schritt hin zu Freie-Enthalpie-Hyperflächen in Kombination mit der Lebensdauer von Phasen einen echten Durchbruch dar. Jansen, Pentin und Schön haben am Beispiel einer festen Lösung,  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Br}$ , demonstriert, wie man die Gibbs'sche Freie-Enthalpie-Hyperfläche für stabile und metastabile Phasen erkundet und diejenigen Teile identifiziert, die, für eine gegebene Beobachtungszeit, in die erweiterten Phasendiagramme einbezogen werden müssen. Es steht zu erwarten, dass solche erweiterten Phasendiagramme komplexer Systeme künftig ein wichtiges Hilfsmittel für die Synthesechemie sein werden.

Eingegangen am 21. Dezember 2011  
Online veröffentlicht am 1. März 2012



**Abbildung 1.** Die Trajektorie der besten Energien, wie sie in zehn Monte-Carlo-Läufen (jeder mit einer eigenen Farbe) für eine feste Elementarzelle aus 26 Atomen gefunden wurden.<sup>[11]</sup> Jeder neue Lauf beginnt mit einer unterschiedlichen Zufallskonfiguration, Neustarts beginnen mit der letzten akzeptierten Konfiguration. Für eine bestimmte Zahl von Konfigurationen entlang jeder Trajektorie werden die lokalen Minima angegeben (Datenpunkte). Der eingekreiste Datenpunkt ist die beste Energie, die während der Hochtemperaturphase der Simulationen gefunden wurde. Die Daten wurden mit der von J. C. Schön entwickelten G42-Software erhalten.<sup>[2]</sup>

- [1] M. Jansen, I. V. Pentin, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 136–139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 132–135.
- [2] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304.
- [3] a) Y. Liebold-Ribeiro, D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4500–4503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4428–4431; b) A. Bach, D. Fischer, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2406–2409.
- [4] a) J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307–325; J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 361–383; b) M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746–3766; c) M. Jansen in *Turning Points in Solid-State, Materials and Surface Science* (Hrsg.: K. M. D. Harris, P. P. Edwards), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**, S. 22–50; d) J. C. Schön, M. Jansen, *Int. J. Mater. Res.* **2009**, *100*, 135–152.
- [5] S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937–946.

- [6] a) M. A. Zwijnenburg, S. T. Bromley, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15255–15261; b) G. Hautier, C. Fischer, V. Ehrlacher, A. Jain, G. Ceder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 656–663; c) A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, M. Miskufova, S. A. Shevlin, A. A. Al-Sunaidi, A. Walsh, S. M. Woodley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8438–8445.
- [7] a) M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768–791; b) O. D. Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, J. Klinowski, A. L. Mackay, *Nature* **1999**, *400*, 644–647; c) M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 425–429; d) D. Majda, F. A. Almeida Paz, O. D. Friedrichs, M. D. Foster, A. Simperler, R. G. Bell, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1040–1047.
- [8] C. J. Pickard, R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 053201.
- [9] a) D. J. Wales, H. A. Scheraga, *Science* **1999**, *285*, 1368–1372; b) S. M. Woodley, P. D. Battle, J. D. Gale, C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2535–2542; c) R. Martoňák, A. Laio, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 75503; d) N. L. Abraham, M. I. J. Probert, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 224104; e) A. R. Oganov, C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244704; f) G. Trimarchi, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 104113.
- [10] J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 43–58.
- [11] A. R. Oganov, J. C. Schön, M. Jansen, S. M. Woodley, W. W. Tipton, R. G. Hennig in *Modern Methods of Crystal Structure Prediction* (Hrsg.: A. R. Oganov), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 223–231.
- [12] a) J. C. Schön, H. Putz, M. Jansen, *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8*, 143–156; b) M. A. C. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 6487–6499.
- [13] a) N. L. Allan, G. D. Barrera, M. Y. Lavrentiev, I. T. Todorov, J. A. Purton, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 63–68; b) V. Blum, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 020103; c) J. C. Schön, I. V. Pentin, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1778–1784; d) Q. Wang, R. Grau-Crespo, N. H. de Leeuw, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13854–13861.