

## HOW DOES CRYSTAL CHEMISTRY PREDICT STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRYSTALS

V. S. URUSOV

*Crystal chemistry has created a set of methods and procedures to predict structure and properties of crystals. It permits forecasting of the geometric arrangement of atoms in crystal, and calculation of atomic coordinates and description of some physical properties of crystals. Modern methods of computer modeling based on the minimization of interatomic interaction energy are described in detail.*

**В кристаллохимии разработана система приемов и методов предсказания структуры и свойств кристаллов, которые позволяют предвидеть геометрическую схему размещения атомов в структуре, вычислить координаты атомов и основные физические свойства кристалла. Рассмотрены современные методы компьютерного моделирования, основанные на поиске минимума энергии межатомного взаимодействия.**

© Урусов В.С., 1997

## КАК КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРЕДСКАЗЫВАЕТ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

В. С. УРУСОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

**Предварительные замечания.** Около десяти лет назад редактор широко известного в научных кругах журнала "Nature" Джон Мэддокс сказал: "Один из продолжающихся скандалов в физических науках состоит в том, что остается в общем невозможным предсказать структуру даже простейших кристаллических веществ из знания их химического состава" [1]. Если этому авторитетному суждению можно было противопоставить некоторые контраргументы даже в то время, когда оно было высказано, то в наши дни подобное мнение можно определенно считать устаревшим. Это означает, что в области теоретического предвидения структуры и свойств кристаллических веществ за последние годы произошел быстрый прогресс, который продолжается все ускоряющимися темпами.

**Трудности предсказания структуры из "первых принципов".** Строгое решение этой проблемы, которое достигается с помощью квантовомеханических методов, исходящих из так называемых первых принципов, действительно сталкивается с серьезными математическими трудностями. В упрощенном виде эти затруднения объясняются тем, что при рассмотрении кристалла (точно так же, как атома или молекулы) как ансамбля взаимодействующих ядер и электронов приходится иметь дело с вычислением таких энергетических эффектов, которые на много порядков больше энергии связи между атомами, определяющей устойчивость собственно кристаллической постройки. Например, электронно-ядерная энергия кристалла алмаза достигает почти  $1 \cdot 10^5$  кДж/г-ат, тогда как энергия связи составляет менее 1% этой величины (около 700 кДж/г-ат). А ведь алмаз является рекордсменом прочности среди всех кристаллических веществ и состоит из легких атомов с небольшим числом электронов и относительно небольшой внутриатомной энергией, тогда как для других неорганических кристаллов доля энергии межатомной связи в полной электронно-ядерной энергии гораздо меньше. Из этого примера ясно, какой огромной точностью должны обладать квантовомеханические расчеты кристаллической структуры, чтобы правильно предсказать ее стабильность и те свойства, которые зависят от величины энергии связи, а также от характера ее изменения при изменении межатомных расстояний. К ним относятся практически все важнейшие свойства

кристалла, которыми интересуются физики, химики, технологи и другие специалисты: тепловые, упругие, механические, диэлектрические свойства.

**Кристаллохимический подход к проблеме.** Конечно, трудности строгого анализа, о которых шла речь, будут со временем преодолены и указанная задача получит полное решение на основе первых принципов. Однако время, когда это произойдет, скорее всего, еще не очень близко. К счастью, уже и сейчас имеется выход из этого затруднительного положения. Он заключается в том, чтобы перейти от полного расчета всех взаимодействий в электронно-ядерной системе к расчету только взаимодействий атомов друг с другом, то есть непосредственно к расчету энергии связи между ними. Для этого нужно сразу принять, что кристалл состоит из атомных или молекулярных частиц, которые связаны друг с другом благодаря силам межатомного (межмолекулярного) взаимодействия и расположены в строгом геометрическом порядке, подчиняющемся одной из 230 пространственных групп симметрии. Именно такой подход лежит в основе методологии той науки, которая изучает атомное строение кристаллических веществ, — кристаллохимии. В моделях строения кристаллов, которые создает кристаллохимия на базе огромного эмпирического материала, основные строительные единицы — молекулы, атомы, ионы — наделяются пространственными и энергетическими свойствами. К первым относятся радиусы, длины связей с соседями, координационные числа и координационные полиэдры: числа соседей и области пространства в форме многогранников вокруг некоторого центрального атома, ко вторым — заряды, электроотрицательности, коэффициенты поляризуемости, показатели жесткости — упругости электронных оболочек [2]. Перечисленные свойства определяются как некоторые эффективные, то есть в значительной степени условные и не носящие характера строгих констант. Однако это не только не мешает использовать их в кристаллохимических теориях и моделях, но, наоборот, создает необходимую гибкость при описании любых нестандартных ситуаций.

#### **АРСЕНАЛ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТРУКТУРЫ**

Со времени оформления в качестве науки в 20-е годы нашего столетия кристаллохимия стала вырабатывать собственные методы предвидения и предсказания кристаллических структур. Хорошим примером являются известные пять правил строения ионных кристаллов знаменитого кристаллохимика Лайнуса Полинга [3]. Предложенные им еще в 1929 году правила до сих пор сохранили свое значение в качестве первичных рецептов построения кристаллических структур.

Современные методы предсказания кристаллических структур можно разделить на три группы:

а) предсказание топологии (геометрической схемы) структуры, б) уточнение ее метрики (размеров элементарной ячейки, межатомных расстояний), в) моделирование строения и свойств кристалла.

К первой группе относится серия приемов, которые позволяют конструировать основные геометрические черты строения кристаллического вещества. Прежде всего надо напомнить, что главным законом такого строения является подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии (Федоровских групп) [4]. Однако не все пространственные группы имеют одинаковую распространенность, при прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще [4, 5]. Другой важный принцип, который ограничивает возможное многообразие кристаллических структур, заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и наиболее плотно. Поэтому такую значительную роль в описании и топологическом конструировании кристаллических структур, особенно интерметаллических и ионных соединений, играет теория плотнейших упаковок. Согласно этой теории, имеются всего два типа плотнейшего расположения атомов (ионов) одинакового размера: кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки [4, 5]. Все многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок. Эти пустоты с различным числом ближайших соседей (шестью — октаэдрические, четырьмя — тетраэдрические, тремя — треугольные и др.) характеризуются разным размером (радиусом и объемом), причем увеличение числа ближайших соседей сопровождается ростом размера пустоты. Поэтому во многих, хотя и далеко не всех случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться тем или иным атомом, зная соотношение радиусов ионов разного сорта (*первое правило Полинга*). Например, для отношения радиусов ионов в интервале от 0,414 до 0,215 наиболее вероятным является попадание более мелкого иона в тетраэдрическую пустоту между более крупными. Если это отношение больше 0,414, то более вероятным становится заполнение октаэдрической пустоты, а если меньше 0,215, то треугольной и т.п.

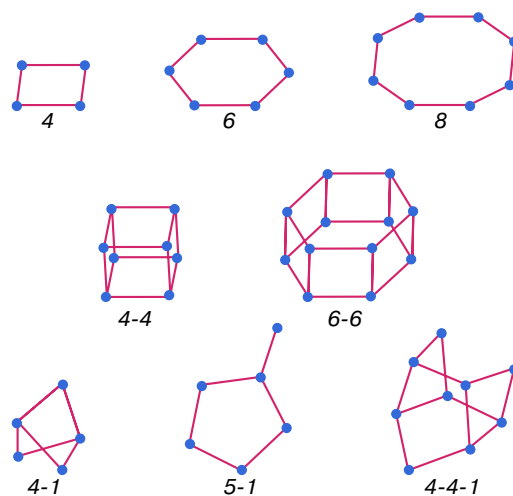
*Второе правило Полинга* позволяет наиболее рационально распределить в структуре атомы разной валентности. Оно требует, чтобы в стабильной структуре соблюдался локальный баланс валентностей, то есть сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома была бы равна или приблизительно равна его собственной валентности. Это правило делает маловероятным заполнение позиций с большим отклонением от локального баланса (больше 10–20 %).

Оба правила Полинга приводят в качестве одного из основных следствий к представлениям о том, что в кристаллических структурах существуют некоторые устойчиво повторяющиеся группировки атомов с повышенной стабильностью. Часто они имеют вполне определенную геометрическую форму, которую можно описать с помощью понятия о координационном полиэдре — фигуре, образованной путем соединения между собой прямыми отрезками центров всех атомов (обычно анионов), располагающихся вокруг некоторого данного атома (обычно катиона). Наиболее распространенные координационные полиэдры имеют знакомые всем формы кубов, октаэдров, тетраэдров, гексагональных и тригональных призм, плоских квадратов и треугольников, правильных или искаженных в той или иной степени. Более сложные координационные полиэдры встречаются реже, но иногда играют важную роль, как, например, кубооктаэдры в теории плотнейших упаковок.

*Третье и четвертое правила Полинга* относятся к характеру сочленения между собой одинаковых или разных полиэдров. В частности, они указывают на то, что координационные полиэдры стремятся иметь минимальное количество общих элементов, то есть вершин, ребер и граней, принадлежащих одновременно двум или более соседним полиэдрам. Например, в структурах силикатов основными строительными кирпичиками являются тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , которые либо отделены друг от друга, либо соединяются с помощью общих вершин (мостиковых атомов кислорода), но никогда не имеют общих ребер и тем более граней. Это жесткое условие значительно ограничивает возможное число форм кремнекислородных радикалов, хотя и так их насчитывается более ста.

*Пятое правило Полинга*, так называемое правило экономичности, утверждает, что число различных структурных элементов в одной кристаллической структуре стремится быть небольшим. Это позволяет пойти дальше и сконструировать устойчивые группировки координационных полиэдров, называемые *вторичными структурными элементами*, из которых можно построить большое семейство кристаллических структур. Так, на рис. 1 показаны сочетания кремнекислородных тетраэдров, которые служат вторичными структурными элементами при сборке структур молекулярных сит — цеолитов. Благодаря широким пустым каналам, которые пронизывают структуры этих алюмосиликатов, цеолиты широко используются в химической технологии: для очистки загрязненных вод, при крекинге нефти, в катализе и для других целей.

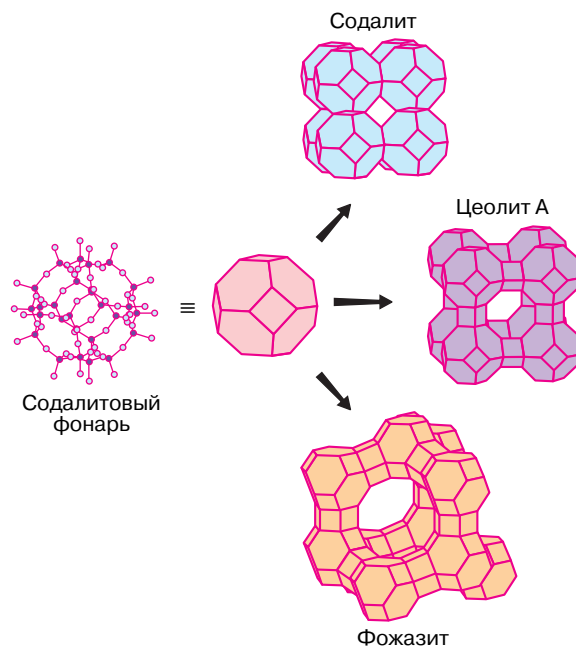
На рис. 2 можно видеть, как из другой вторичной структурной единицы, остроумно названной Н.В. Беловым содалитовым фонарем (по аналогии с известными китайскими фонариками), собираются кристаллические структуры некоторых распростра-



**Рис. 1.** Вторичные структурные элементы, выделенные в каркасах цеолитов. Кружками отмечены центры тетраэдров. Цифрами обозначено число тетраэдров, составляющих вторичную структурную единицу

ненных цеолитовых минералов. Знание вторичных структурных элементов открывает путь для предсказания новых синтетических форм цеолитов с каналами нужного размера.

После того как топологическая схема строения кристалла заданного состава сконструирована, воз-



**Рис. 2.** Построение структур некоторых обычных цеолитов из содалитового фонаря, вторичных элементов 4-4 (цеолит А) и 6-6 (фожазит) — см. рис. 1

никает задача уточнения этой общей схемы путем определения размеров отдельных деталей и элементарной ячейки кристалла. Весьма просто, хотя и довольно грубо эта задача решается с помощью таблиц радиусов атомов или ионов (в зависимости от типа химической связи), поскольку длина каждой связи есть по определению сумма радиусов связанных атомов. Однако этот быстрый и простой способ можно рассматривать лишь как первый этап уточнения. Следующий этап заключается в подстройке длин отдельных связей друг к другу. Это достигается с помощью процедуры DLS (distance-least-squares) – математической оптимизации структуры и подгонки длин отдельных связей к некоторым стандартным длинам, например к тем же суммам радиусов атомов или ионов. В результате такой подгонки оптимизированные длины отдельных связей и размеры элементарной ячейки обычно существенно отличаются от исходных и, как правило, приближаются к экспериментальным значениям.

Независимый путь уточнения топологической схемы структуры дает современная модификация второго правила Полинга. В своей первоначальной форме условие локального баланса валентностей выполняется точно только для простых структур, обычно состоящих из правильных координационных полиэдров одного типа. Если в структуре имеются несколько разных типов координационных полиэдров, связанных между собой общими элементами (вершинами, ребрами или гранями), то искажение таких полиэдров почти неизбежно и второе правило Полинга почти всегда нарушается. Однако можно потребовать, чтобы и в таких случаях второе правило выполнялось точно, если отказаться от первоначального определения валентного усилия как простого отношения валентности к координационному числу и допустить, что оно является некоторой функцией длины связи. На основе большого экспериментального материала установлено, что эффективное валентное усилие является экспоненциальной или обратностепенной функцией межатомного расстояния. Эмпирические значения параметров в этих зависимостях для многих сочетаний пар атомов даются в соответствующих таблицах. Теперь можно поставить перед собой две задачи: прямую и обратную. Для известной структуры, можно определить значения валентных усилий, используя экспериментальные значения длин связи. Суммы этих значений для каждого из атомов должны быть практически точно равны их валентностям. В противном случае можно заподозрить, что структура определена не совсем правильно или же что исходные допущения о валентности или даже химическом составе некоторых из позиций были неверны. Например, вместо иона кислорода  $O^{2-}$  на том же месте могут оказаться практически неотличимые от него с помощью рентгеновских методов ионы  $OH^-$  или  $F^-$  с вдвое меньшими значениями валентностей (зарядов). Такой прием позволяет также

установить валентность тех атомов, которые в одной кристаллической структуре проявляют разные валентные состояния: это относится, например, к атомам меди в структурах купратных высокотемпературных сверхпроводников, реализующих одновременно три валентных состояния:  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^{3+}$ .

Для решения задачи предсказания деталей структуры с известной или гипотетической топологией на основе модифицированного второго правила нужно вначале определить эффективные значения валентных усилий (валентностей) всех связей, а затем вычислить по соответствующим формулам ожидаемые значения длин связей. Поскольку, как правило, различных связей в кристалле существенно больше, чем различных атомов, то для решения этой задачи недостаточно только уравнений баланса валентностей и необходимо добавить к ним условия наименьшего отклонения эффективных валентностей связей от “средних” полинговских значений. Эти условия приводят к появлению новых уравнений связи между валентностями индивидуальных связей, очень напоминающих по форме уравнения Кирхгофа. Теперь задача отыскания всех значений эффективных валентных усилий сводится к решению системы линейных уравнений. Доказано, что такая задача всегда имеет единственное решение. На завершающем этапе топологическая схема строения кристалла дополняется предсказанием ожидаемых длин отдельных связей и размеров ячейки.

Наконец, априорное моделирование кристаллической структуры без необходимости предварительного топологического конструирования становится возможным, если известны потенциалы межатомного взаимодействия. Этот путь кристаллохимического предсказания структуры и свойств кристаллов требует применения достаточно мощной вычислительной техники и стал быстро развиваться только за последние 10–15 лет.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллохимия уже давно создала аппарат эвристических парных потенциалов, которые действуют между молекулами [6] или ионами [7]. Более того, комбинированием потенциалов для основных типов химического (металлического, ковалентного, ионного) и нехимического (ван-дер-ваальсова, индукционного, ориентационного) взаимодействий удалось разработать более сложные потенциалы, пригодные для описания промежуточных по характеру (между ионным и ковалентным, между металлическим и ковалентным и т.п.) типов химической связи в кристаллах [2].

А теперь нужно задать основной вопрос: каково будет наиболее устойчивое и, следовательно, наиболее вероятное атомное строение кристалла, химический состав которого известен? Ответ на этот вопрос очень прост и заключается в том, что наиболее



устойчивая атомная конфигурация должна отвечать минимуму энергии межатомного взаимодействия или энергии сцепления между атомами.

Вначале задача поиска устойчивой структуры с помощью минимизации энергии межмолекулярного взаимодействия была решена для молекулярных органических кристаллов. Успех принес метод так называемых атом-атомных потенциалов, созданный А.И. Китайгородским [6]. С помощью этого метода удается рассчитывать геометрию упаковки молекул в структуре, энергию сублимации органических кристаллов и некоторых их физических свойств [8]. Тот факт, что эта задача решена раньше других, объясняется тем, что, во-первых, взаимодействия в таких кристаллах описываются силами Ван-дер-Ваальса с небольшим радиусом действия (между соседними молекулами) и, во-вторых, они ограничены небольшим набором пар легких атомов, таких, как водород, углерод, азот, кислород и некоторые другие, с потенциалами взаимодействия, переносимыми от кристалла одного состава к кристаллу другого состава. Тогда остается только варьировать расположение молекул друг относительно друга до тех пор, пока не будет обнаружена стабильная конфигурация, отвечающая минимуму энергии. Большинство таких решений могут быть найдены сравнительно скромными вычислительными средствами.

Гораздо сложнее задача поиска оптимальной структуры в случае неорганических кристаллов и минералов. Дело в том, что в таких кристаллах ван-дер-ваальсовы силы оказываются лишь относительно малой добавкой в общее взаимодействие, которое обязано почти нацело более прочным ионным и ковалентным или более сложным по характеру химическим связям. Кроме того, разнообразие контактов между соседними атомами намного больше, чем в случае органических кристаллов. Поэтому трудно или даже просто невозможно создать универсальный набор парных потенциалов, который был бы пригоден для широкого круга таких объектов. И в дополнение к этому взаимодействие между атомами в таких кристаллах не ограничивается только ближайшими соседями, но распространяется на гораздо более далекие расстояния, захватывающие весь кристалл в целом.

По этим причинам универсальный подход ко всем типам неорганических кристаллов и минералов оказывается пока невозможным. Этим объясняется и то обстоятельство, что решение задачи было найдено сначала в области предсказания структуры и свойств ионных кристаллов, которые можно представить как состоящие из заряженных частиц (катионов и анионов). Такие частицы притягиваются по закону Кулона как точечные электрические заряды, а их электронные оболочки отталкиваются друг от друга при сближении на достаточно короткое расстояние. Таким образом, минимум энергии

достигается при некотором оптимальном расстоянии, на котором силы притяжения и отталкивания становятся равными друг другу. Другими словами, условие равновесия кристалла можно определить как равенство нулю всех сил, действующих на каждый данный атом в стабильной структуре.

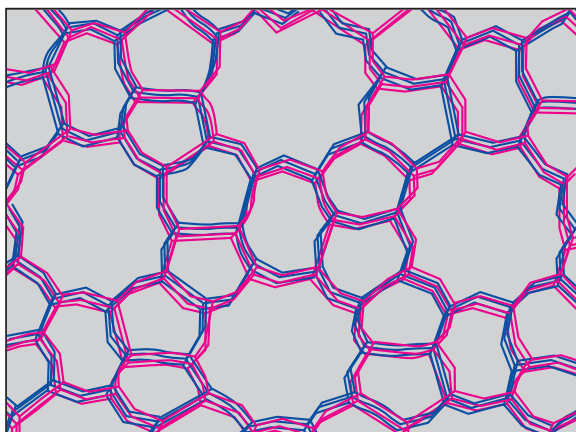
Важно отметить, что никаких предварительных сведений о симметрии кристалла не требуется: она является результатом поиска оптимальной структуры. Хороший пример дает поиск структуры  $\text{TiO}_2$  в работе [9]. Первоначальная модель представляла собой просто случайное распределение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , взятых в отношении 1 : 2 и помещенных в объем, равный экспериментальному объему элементарной ячейки минерала рутила. На первом этапе предполагалось также простое кулоновское взаимодействие между соседними ионами противоположного знака. Отталкивание между одноименными ионами ( $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ti}^{4+}-\text{Ti}^{4+}$ ) считалось вдвое более сильным, чем между разноименными ( $\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$ ). Далее был использован алгоритм метода Монте-Карло, чтобы уточнить первоначальную картину случайного размещения ионов. В результате получена структура прокристалла, в которой ближайшими соседями каждого катиона стали шесть анионов, а каждого аниона — три катиона.

После первого этапа моделирования применен более точный способ достижения минимума энергии, когда в потенциал взаимодействия были включены кулоновские силы, действующие на расстояниях, намного превышающих длины связей между ближайшими соседями. Кроме того, было сделано допущение, что внешние электронные оболочки катионов и особенно анионов способны поляризоваться (смещаться относительно внутренних остовов), добавляя дополнительные взаимодействия между возникающими диполями. Параметры диполей (заряды остовов и оболочек, силовые константы связи между ними) также подбирали в процессе минимизации. Если в элементарной ячейке находятся шесть ионов (две формульные единицы  $\text{TiO}_2$ ), то в процессе вычисления минимальной энергии независимо варьируются 36 переменных, включая параметры ячейки и координаты всех атомов. Из 50 первоначальных случайных конфигураций в 41 случае была получена структура, отвечающая реально существующей структуре минерала рутила (в остальных 9 случаях энергия оказалась много выше, а плотность, наоборот, ниже реально допустимой для стабильной структуры). Окончательный вариант структуры хорошо согласуется с опытом: параметры ячейки отличаются от экспериментальных не более чем на 2%, а объем — на 5%, координаты атомов практически точно совпадают с экспериментальными. Замечательно также, что уточненный в процессе минимизации потенциал межионного взаимодействия позволил очень точно воспроизвести статические диэлектрические константы минерала, а упругие константы с ошибкой в среднем только

около 10%. А это значит, что и основные термодинамические свойства такого кристалла (теплоемкость, энтропия) могут быть найдены теоретически.

Таким или близкими методами в настоящее время воспроизведены структуры и свойства многих десятков минералов и неорганических кристаллов, включая и относительно сложные, такие, как силикаты [10]. Среди последних особое внимание теоретиков привлекли цеолиты [11]. На рис. 3 показано сопоставление экспериментальной и теоретической структур одного из цеолитов – силикалита, состоящего только из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (валовая химическая формула отвечает составу кварца  $\text{SiO}_2$ ). Легко убедиться, что предсказание даже такой сложной структуры может быть проведено весьма успешно. Удалось также моделировать пути миграции и коэффициенты диффузии молекул углеводородов и крупных катионов в каналах, то есть раскрыть рабочий механизм таких сит, который либо очень трудно, либо просто невозможно проследить экспериментально.

К сожалению, даже такие достижения компьютерного моделирования структуры и свойств кристаллов не означают, что преодолены все трудности и мы близки к окончательному решению задачи. Остается много нерешенных проблем. Так, было выяснено [2], что для большинства минералов и неорганических соединений с многозарядными анионами, такими, как  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$  и т.д., то есть оксидов и солей кислородных кислот, сульфидов и других халькогенидов, нитридов, боридов и др., невозможно найти экспериментальный эквивалент рассчитанному теоретически минимуму энергии решетки. Дело в том, что экспериментальное значение энергии решетки ионного кристалла – энергии, которая выделяется при образовании кристалла из свобод-



**Рис. 3.** Сопоставление экспериментальной (красные линии) и вычисленной (синие линии) структур силикалита. Параметры ячеек обеих структур отличаются менее чем на 1 %, средние длины связей Si–O – на 0,3 %, а углы Si–O–Si – на 3 %

ных ионов, – находят путем составления термохимического цикла, называемого циклом Борна–Габера. Такой цикл для каждого кристалла представляет собой сумму энергетических эффектов для отдельных этапов, на которые мысленно разбивается процесс образования кристалла из начального состояния – бесконечно разреженного газа свободных ионов. В качестве одного из этапов цикл включает и сродство к электронам всех анионных частиц, входящих в состав кристалла. Однако сродство элементов можно измерить только для одного дополнительного электрона: стабильными частицами являются однозарядные анионы  $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{N}^-$  и т.д., а все многозарядные анионы не существуют в свободном состоянии. Другими словами, сродство ко второму, а тем более к третьему электронам невозможно измерить с помощью какого-либо эксперимента. В такой ситуации чаще всего закрывают глаза на то, что результатом минимизации энергии ионного кристалла оказывается некая величина, которой нельзя приписать строгий физический смысл. Есть, однако, и более последовательный выход из этого положения. Он заключается в том, чтобы минимизировать другую меру энергии межатомного взаимодействия – энергию атомизации, которая выделяется при образовании кристалла из газа нейтральных атомов. Тогда в термохимический цикл не входят этапы ионизации катионов и сродства анионов к электронам и такой цикл может быть замкнут во всех случаях без исключений.

Следствием такого шага является отказ от упрощенной модели гетероатомного кристалла, состоящего из атомов с катионными и анионными функциями, как построенного из ионов с целочисленными зарядами  $z_+$  и  $z_-$  соответственно. В новой модели эффективные заряды атомов становятся одними из варьируемых в процессе минимизации параметров и могут быть любыми нецелочисленными в интервале от чисто ионных до нулевых величин. В первом случае модель вновь упрощается до ионной, во втором она отвечает ковалентному кристаллу, состоящему из нейтральных атомов. На таком пути можно добиться лучших, чем прежде, результатов, если отказаться от упрощающего представления о том, что  $\text{TiO}_2$ , например, является чисто ионным соединением. Действительно, варьируя заряды атомов Ti и O, наряду с координатами атомов и параметрами ячейки мы получили методом штрафных функций [10] существенное улучшение результатов: параметры ячейки отклонялись от экспериментальных меньше чем на 1%, а упругие постоянные – только на несколько процентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование кристаллических структур и их свойств с помощью методов минимизации энергии межатомного взаимодействия становится уже довольно рутинным благодаря разработке

программного обеспечения и использованию мощной вычислительной техники, хотя в нашей стране этими методами владеют еще немногие группы исследователей. Эффективно используется также теоретическое уточнение структур в тех случаях, когда эксперимент не обеспечивает достаточно точной информации, например для плохо кристаллизующихся или нестабильных при обычных условиях веществ. Наиболее заманчивые возможности открываются при предсказании структуры и свойств еще неизвестных, но прогнозируемых веществ с необычными, особенно важными для технологии свойствами. В области наук о Земле предсказательный потенциал методов компьютерного моделирования играет большую роль при воссоздании реалистичной картины минерального строения и физических свойств глубинных недр планет, которые не могут наблюдаться прямыми методами. В конечном итоге сочетание теоретического прогноза и целенаправленного эксперимента должно обеспечить наиболее быстрый и решающий успех в этой области знания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Maddox J.* An editorial // *Nature*. 1988. Vol. 335. P. 201.
2. *Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
3. *Поллинг Л.* Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
4. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2: Структура кристаллов.
5. *Урусов В.С.* Твердые растворы в мире минералов // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11.
6. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Изд-во АН СССР, 1971.

7. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

8. *Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I.* The Atom – Atom Potential Method in Physics and Chemistry of Organic Molecular Solids. В.: Springer-Verlag, 1986.

9. *Freeman C.M., Catlow C.R.A.* Structure Predictions in Inorganic Solids // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 2. P. 89–91.

10. *Урусов В.С., Дубровинский Л.С.* ЭВМ – моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989.

11. *Catlow C.R.A., Thomas J.M., Freeman C.M. et al.* Simulating and Predicting Crystal Structures // *Proc. Roy. Soc. London*. 1993. Vol. 442. P. 85–96.

\* \* \*

Вадим Сергеевич Урусов, профессор, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, действительный член Академии естественных наук РФ, зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией геохимии твердого тела Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Область научных интересов: кристаллохимия минералов, геохимия твердого тела. Автор около 300 научных публикаций, в том числе четырех монографий и трех учебников и учебных пособий. Соавтор открытия, лауреат премии имени А.Е. Ферсмана РАН.