

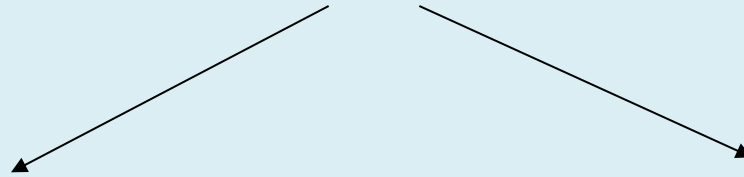
## Вторая группа методов

**КРИТЕРИЙ: условие минимума структурной энергии кристаллического ансамбля**

Задача решается **«ТОЧНО»** квантовохимически и приближенно - с помощью кристаллохимических атомистических полуэмпирических методов моделирования.

Использование кристаллохимических подходов на сегодняшний день, способно принести успех там, где квантовохимические методы пока не в состоянии решить задачу поиска устойчивой атомной конфигурации

# Атомистические полуэмпирические методы моделирования.



**Молекулярная механика**  
(статическое моделирование)

**Молекулярная динамика**  
(динамическое моделирование)



***ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖИОННОГО И  
МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ***

- Метод атомистического моделирования кристаллических структур основан на поиске такого взаимного расположения атомов в элементарной ячейке, при котором величина  $E_{stat}$  принимает наименьшее значение.
- Следовательно, первым этапом для проведения расчетов является определение энергетических правил взаимодействия атомов и ионов друг с другом.
- Проблема выбора межатомных потенциалов является одной из центральных в компьютерном моделировании структуры и свойств неорганических кристаллов.
- В отличие от органических кристаллов для неорганических часто характерны величины зарядов атомов (ионов), приближающиеся для ряда соединений к своим формальным валентностям.
- Поэтому, одним из основных членов является **кулоновское взаимодействие** заряженных частиц, дающее значительный электростатический дальнодействующий вклад в структурную энергию.

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

• Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов

• В молекуле  $M^{z+}X^{z-}$  заряды взаимодействуют

• с силой

$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

• с энергией

$$-\frac{z^2 e^2}{R}$$

• в кристалле типа NaCl кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться:

$$\varphi = -\frac{z^2 e^2}{R} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right) = -A \frac{z^2 e^2}{R}$$

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Значение  $U$ , вычисленное таким образом, было бы правильной оценкой *энергии решетки*, которая выделяется при образовании кристалла из газа *невзаимодействующих ионов*, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики нулевого радиуса (материальные точки)
  
- Однако, все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то полное и точное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики
- Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

## ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Обратно-степенной потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

- Экспоненциальный потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + B \exp\left(\frac{-R}{\rho}\right)$$

- В состоянии статического равновесия энергия решетки (при 0 К – температуры нет вообще) минимальна

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$



# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- При равновесии наблюдается равенство сил притяжения и отталкивания (первые производные по энергии)
- Из этого равенства можно получить окончательные выражения энергии решетки

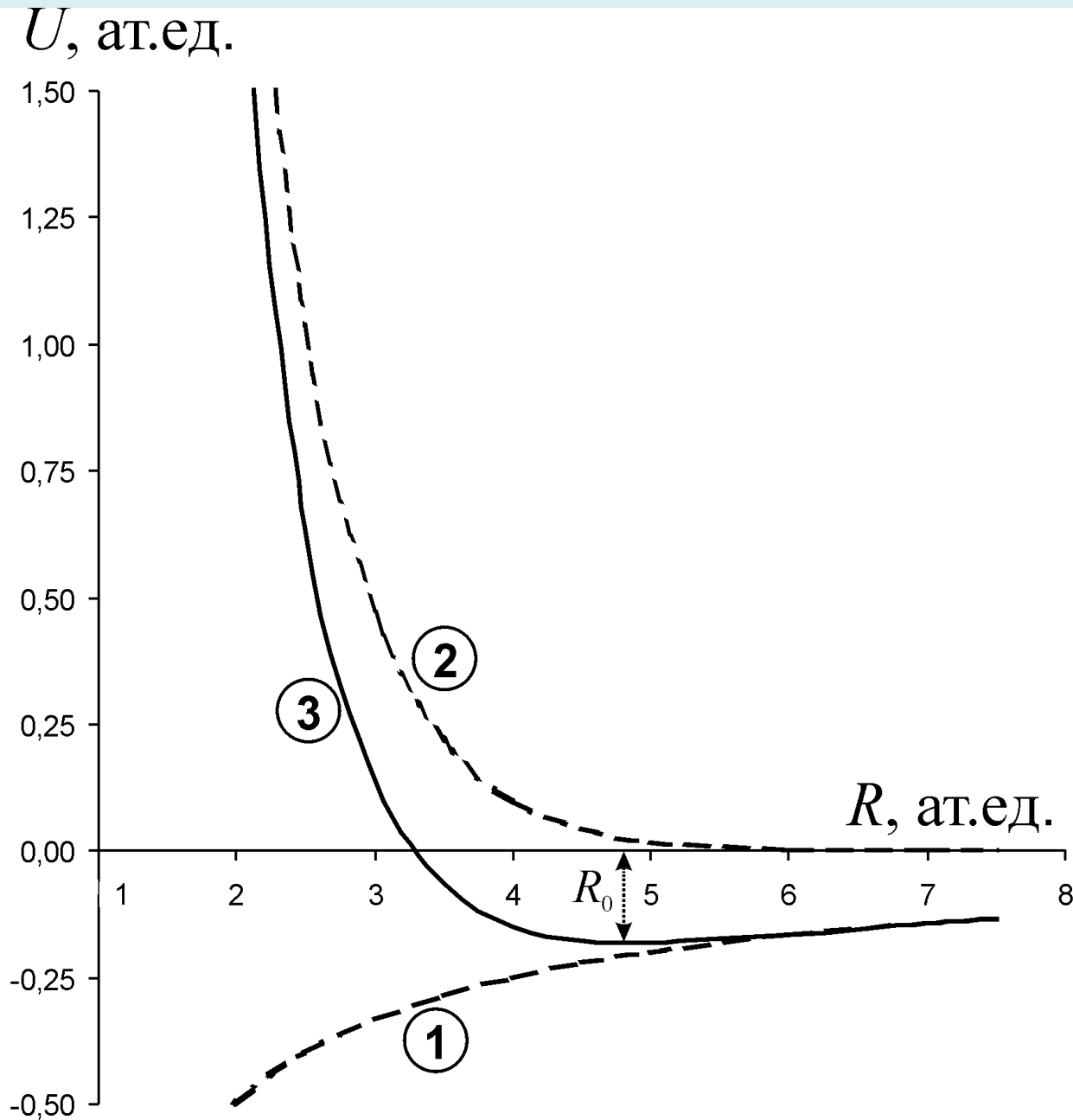
- Уравнение Борна-Ланде

$$U_{B-L} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Уравнение Борна-Майера

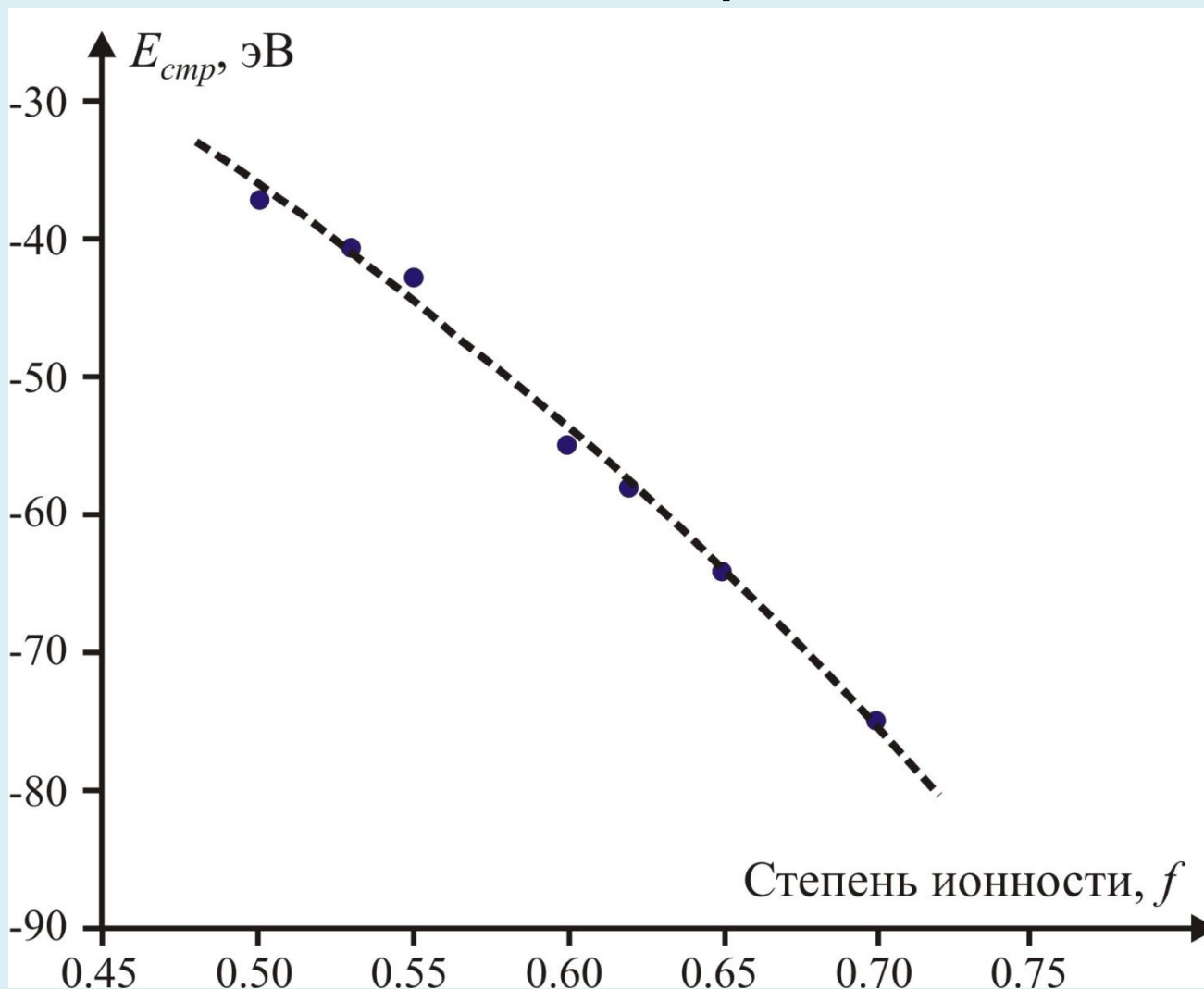
$$U_{B-M} = \frac{Az^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

# ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

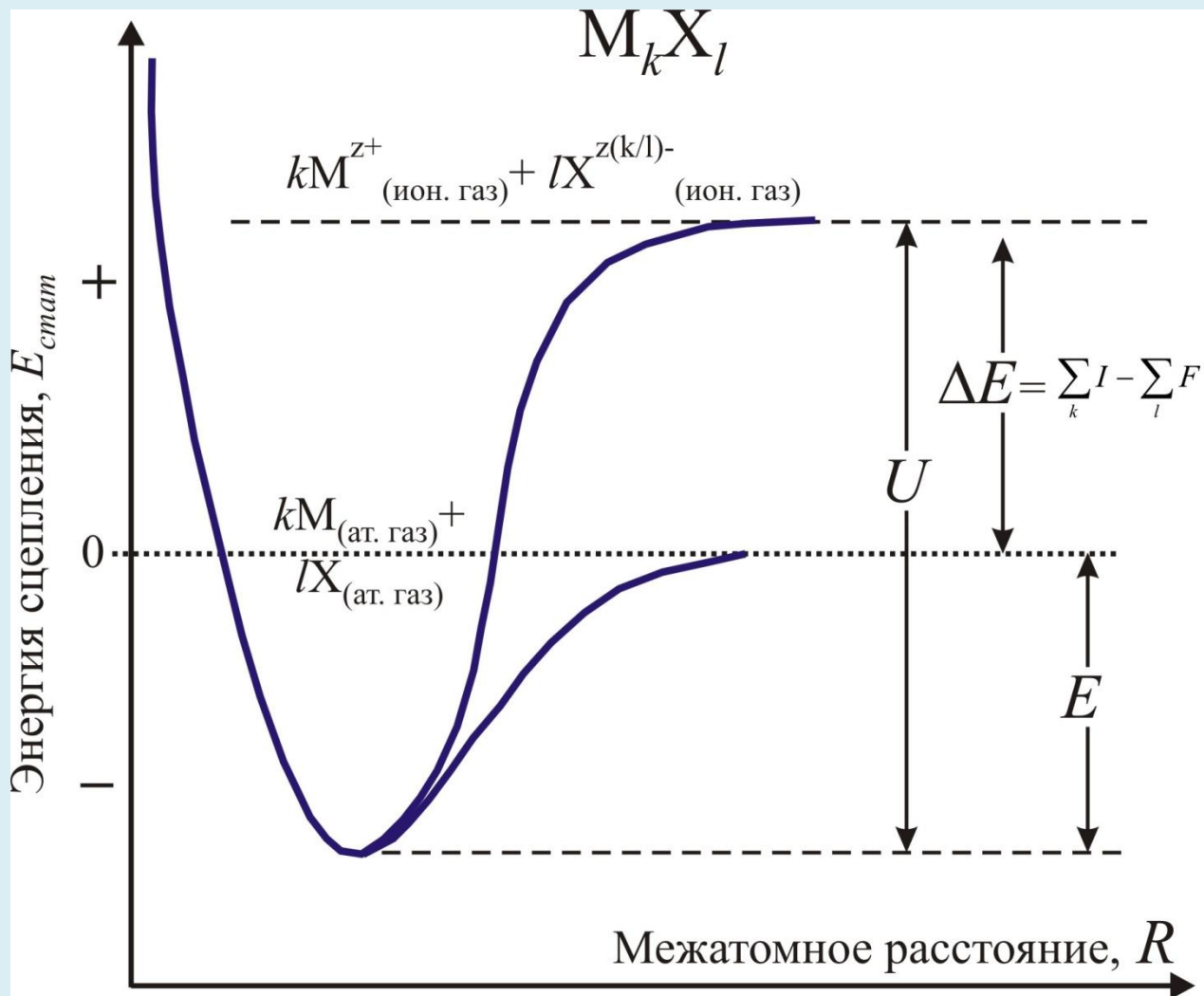


- Потенциальная кривая для кристалла KCl.
  - 1- кулоновское притяжение,
  - 2- отталкивание,
  - 3 – суммарная кривая.
- Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 *хартри* =  $e^2/a_0$   
= 627,5 ккал/моль  
= 2625 кДж/моль  
= 27,212 эВ.

# Изменение СТРУКТУРНОЙ ЭНЕРГИИ в зависимости от величин атомных зарядов

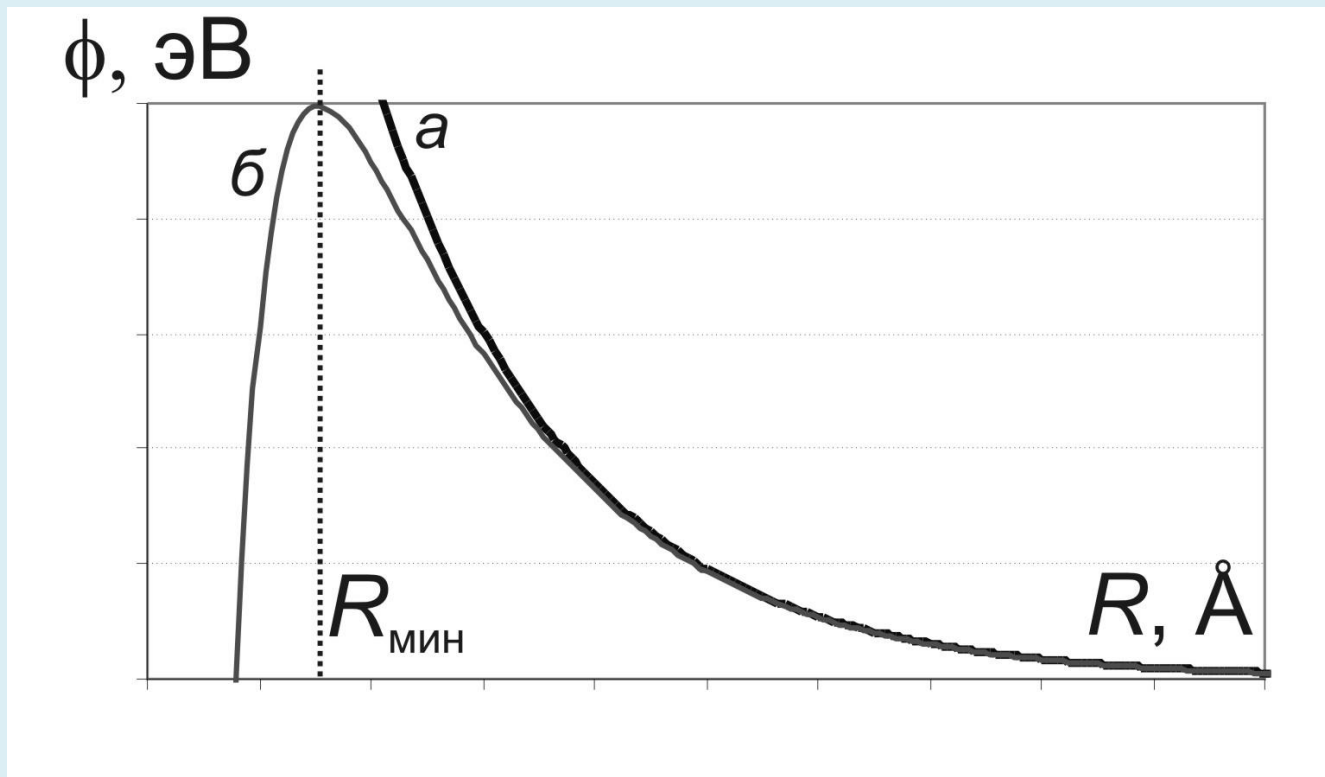


# ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ И ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ

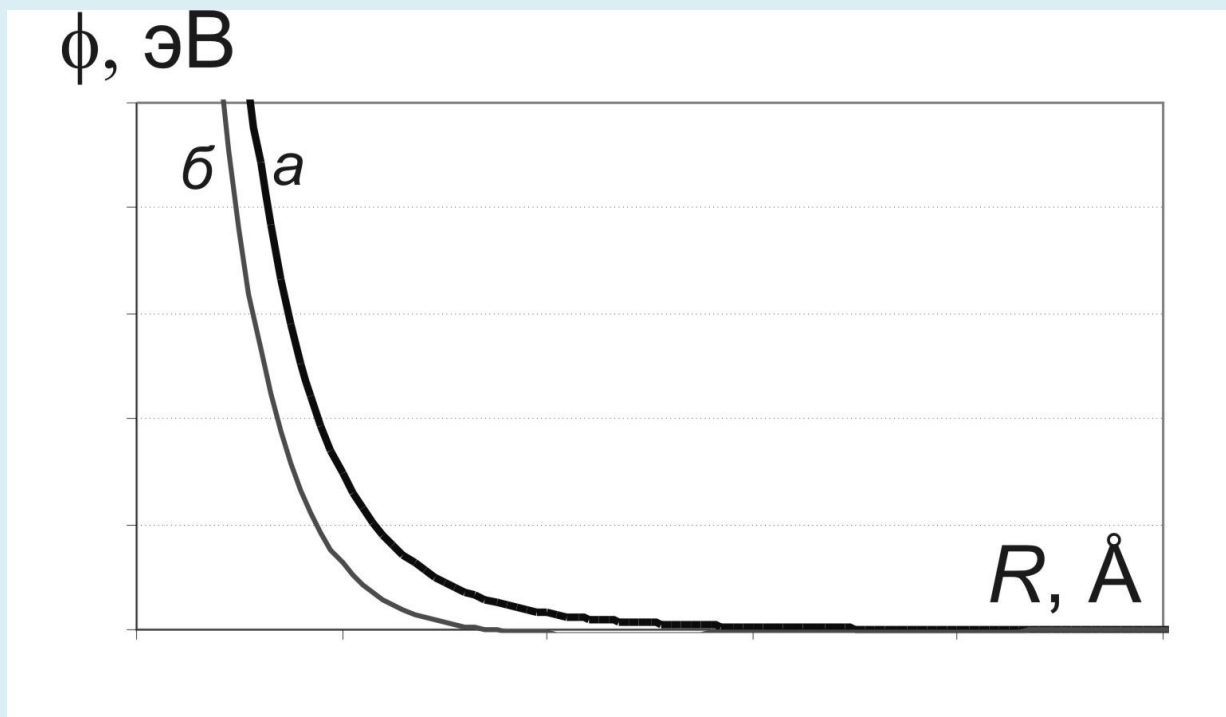


## Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования типы короткодействующих потенциалов.

Название потенциала /английский перевод	Тип	Аналитический вид потенциала	Примечания
<u>Буккингем/Buckingham</u>	парный	$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$	Потенциал задается для двух ионов, $r$ — расстояние между ними.
<u>Леннард-Джонс/Lennard-Jones</u>	парный	$A/r^{12} - C/r^6$	
Морзе/Morse	парный	$D[1 - \exp(-\sigma(r - r_0))]^2 - 1$	
<u>Гармонический</u> (с возможностью включения ангармонических вкладов) /Harmonic	парный	$\frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r - r_0)^4$	
<u>Полиномиальный/Polynomial</u>	парный	$c_0 + c_1r + c_2r^2 + c_3r^3 + c_4r^4 + c_5r^5$	
«Общий»/General	парный	$\frac{A \exp(-r/\rho)}{r^n} - C/r^x$	



Общий вид потенциалов отталкивания в форме Борна-Майера (а) и Букингема (б).



Общий вид потенциалов отталкивания Борна-Ланде (а) и Леннарда-Джонса (б).

Принципиальным отличием существенно ковалентного связывания от ионного взаимодействия является направленность химической связи и меньшая роль кулоновского взаимодействия.

Как следствие этого, происходит локализация избыточной электронной плотности в пространстве между взаимодействующими атомами.

Поэтому пара атомов, соединенных такой связью будет испытывать энергетический «дискомфорт» как при уменьшении, так и при увеличении оптимального расстояния  $r_0$ .

Сильная асимметрия потенциальной ямы, образуемая кулоновским вкладом и короткодействующим отталкиванием в форме Букингема и Леннарда-Джонса в этом случае не будут отражать истинную картину межатомного существенно ковалентного взаимодействия.



Это связано с тем, что энергетические затраты на удлинение связи в этом случае окажутся слишком малы.

Для более корректного описания существенно ковалентного взаимодействия в области равновесных расстояний часто используют либо гармонический потенциал, либо потенциал Морзе, либо их сочетание.

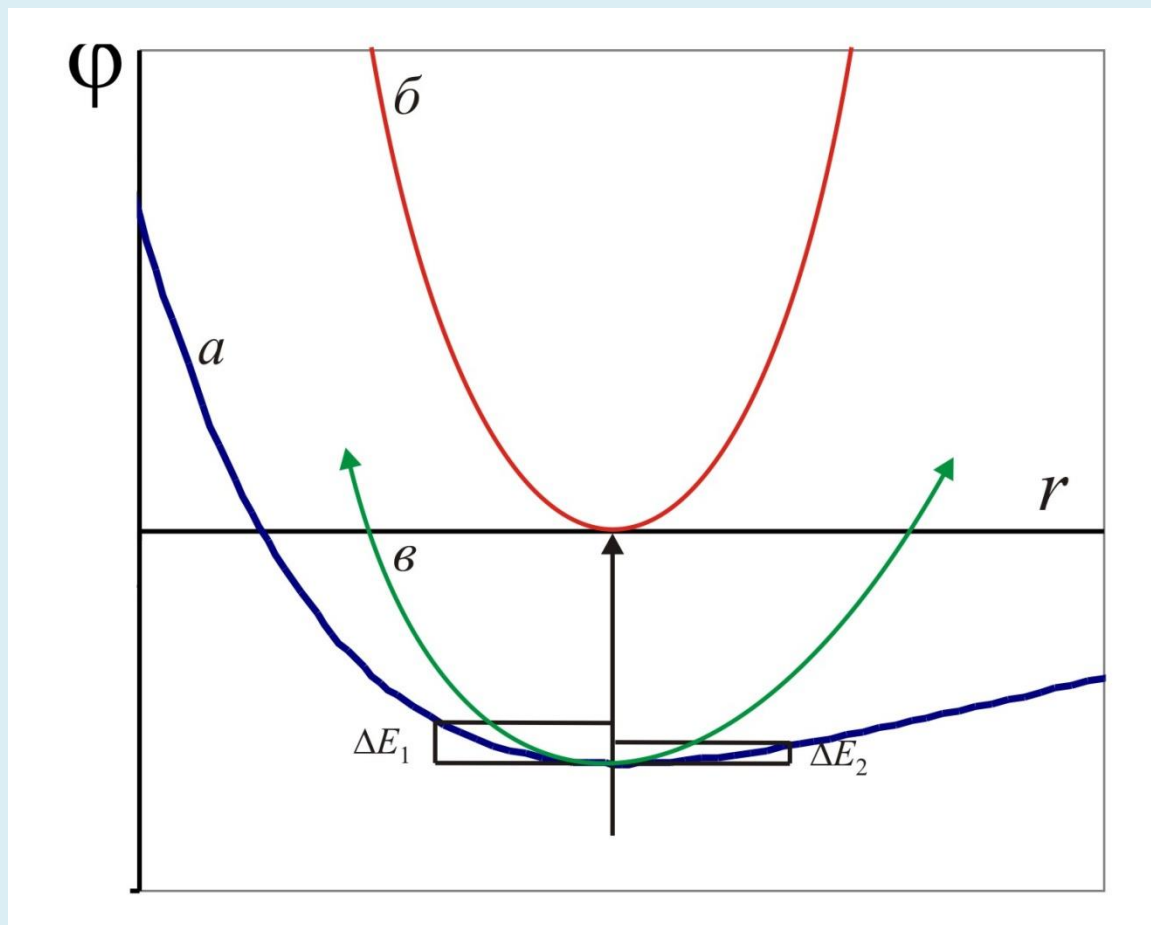
Основное отличие этих потенциалов в том, что гармонический потенциал является отталкивающим во всем интервале, кроме точки минимума на оптимальном расстоянии  $r_0$ , в котором он принимает нулевое значение.

Добавление дополнительных ангармонических вкладов 3-его и большего порядка приводит к его асимметричному поведению относительно оптимального расстояния.

Потенциал Морзе вообще является универсальным – в области  $r_0$  потенциал носит связывающий характер, а на ближних расстояниях – отталкивающим.

Это позволяет использовать его при описании кристалла, состоящего из незаряженных частиц, т.е. вообще без кулоновской составляющей.

Считается, что потенциал в форме Морзе в целом более корректно описывает ковалентное связывание, чем гармонический потенциал.



Общий вид потенциала Морзе ( $a$ ) и гармонического потенциала ( $b$ ) (без ангармонического вклада). ( $c$ ) - совместное использование потенциала Морзе и гармонического потенциала.

# УЧЕТ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ АТОМОВ

Кулоновские и парные взаимодействия используют представления о сферически симметричном ионе, тогда как реальные атомы, ионы и молекулы представляют собой более сложные пространственные зарядовые распределения.

В связи с этим, во-первых, в уравнения межатомных потенциалов вводятся дополнительные члены, описывающие дисперсионные ван-дер-ваальсовы силы, а во-вторых, используют так называемую «оболочечную» модель атома.

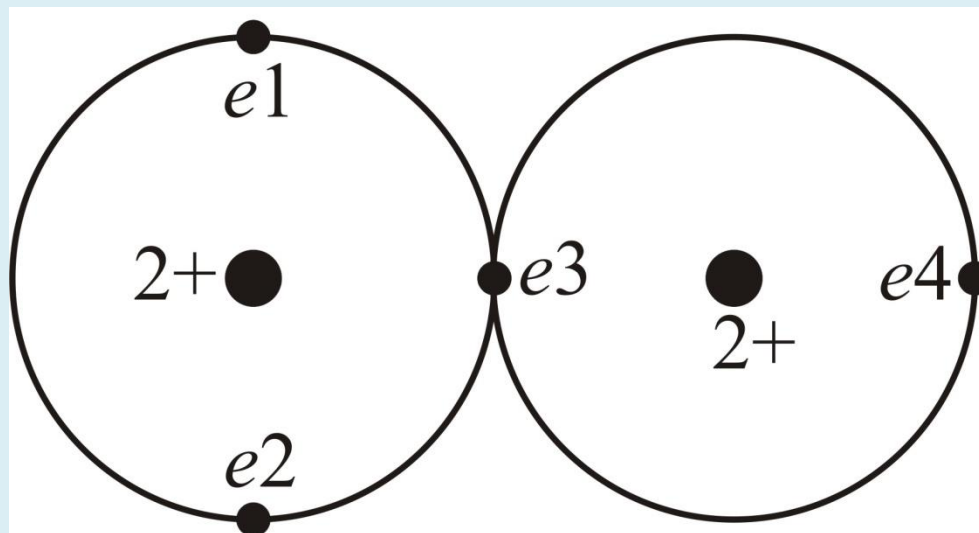


Схема синхронизации движений двух пар электронов в соседних атомах молекулы He<sub>2</sub>

В отличие от кулоновских сил, ван-дер-ваальсовы силы притяжения являются намного более короткодействующими: их потенциал пропорционален  $r^{-6}$ .

Дисперсионные силы отталкивания еще быстрее убывают с ростом межмолекулярного расстояния: их потенциал аппроксимируется функцией  $r^{-12}$ , поэтому при практических расчетах для неорганических кристаллов их обычно во внимание не принимают.

Дисперсионные силы притяжения обычно добавляют к потенциалу отталкивания Борну-Майеру или Борна-Ланде с образованием комбинированных потенциалов Букингема либо Леннарда-Джонса

Роль дисперсионных сил возрастает для молекул или атомов с большой поляризуемостью, обусловленной смещением электронных оболочек атомов и ионов под действием электростатического потенциала кристалла.

В результате, внешняя и более слабо связанная с остовом электронная оболочка сдвигается на некоторое расстояние в направлении вектора напряженности поля.

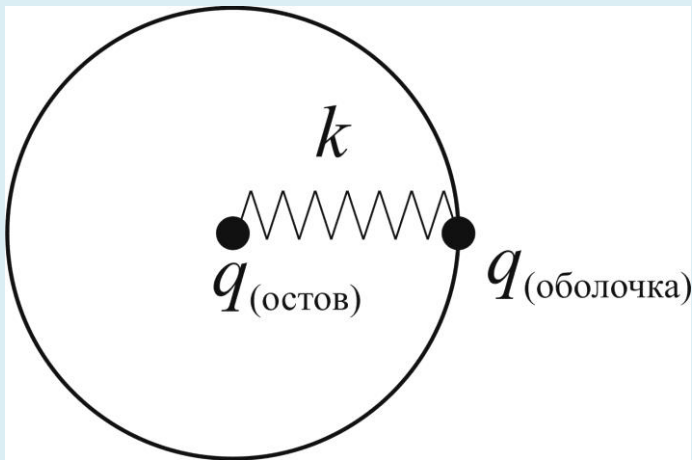
Такой эффект электронной поляризуемости атома и возникновения постоянного диполя в общем случае прямо пропорционален объему иона и, следовательно, играет существенную роль для относительно крупных анионов и существенно меньшую – для катионов.

Для включения в расчет энергии межатомного взаимодействия такого вклада в методе атомистического структурного моделирования используют так называемую оболочечную модель.



## Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования типы короткодействующих потенциалов.

«Пружина»/Spring	внутриатомный	$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$	Потенциал задается для атома, состоящего из остова и внешней оболочки, $r$ — расстояние между ними.
------------------	---------------	--	---



Смещение внешней электронной оболочки относительно остова под действием электростатического поля имитируется оболочечной моделью. Общий заряд иона равен  $q_{(остов)} + q_{(оболочка)}$ , где  $k$  — параметр жесткости потенциала «остов-оболочка».

Оболочка является точкой приложения внешних потенциалов и, таким образом, экранирует остов от всех остальных электростатических и короткодействующих взаимодействий.

Отметим также, что использование оболочечного потенциала помогает также в неявном виде учесть и эффекты ковалентности – заряд на оболочке может быть достаточно произвольным и отличаться от формальной валентности атома.

Как показывают многочисленные расчеты, проведенные различными исследователями, использование таких оболочечных моделей атома позволяет в подавляющем большинстве случаев улучшить согласие экспериментальных и рассчитанных структурных характеристик кристалла.

Однако это приводит к удвоению числа частиц в элементарной ячейке и, следовательно, к существенному росту расчетного времени.

# **УЧЕТ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХ- ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Несмотря на то, что в ряде случаев сумма всех парных взаимодействий в кристалле с достаточной точностью определяют  $E_{stat}$ , чаще всего приходится учитывать вклады более высоких порядков.

Например, как было продемонстрировано в огромном количестве работ, посвященных структурному моделированию силикатов, для их наиболее важной структурной единицы — кремнекислородного тетраэдра  $\text{SiO}_4$  — использование только парных потенциалов не может обеспечить правильную геометрию ближайшего окружения катиона, отвечающую  $sp^3$ -гибридизации валентных орбиталей атома кремния.

Это связано с тем, что для соединений с тетраэдрической или треугольной координацией катионов особенно важно учесть взаимное отталкивание валентных электронов на связях (а также в областях локализации неподеленных электронных пар).

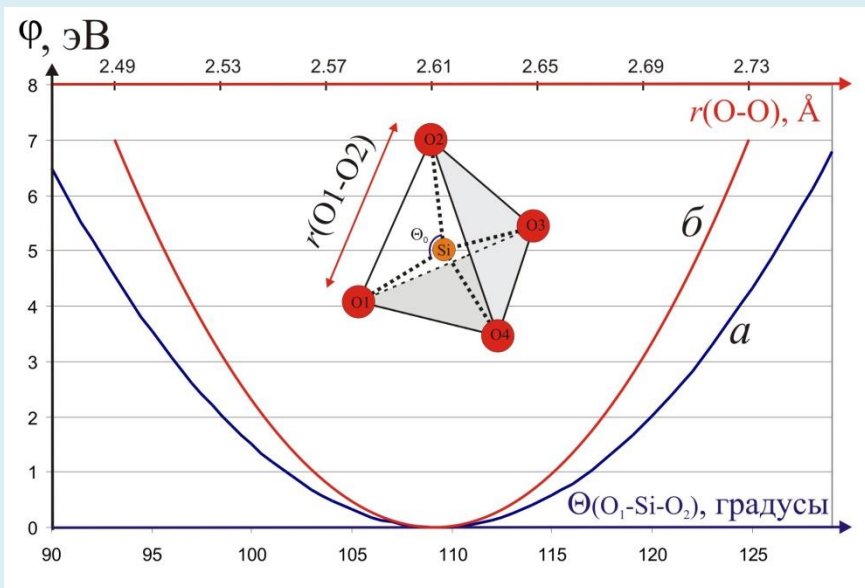
Для дополнительной стабилизации валентных углов в координационных полиэдрах требуется введение трехчастичных энергетических вкладов, описываемых либо трехчастичным гармоническим потенциалом, либо потенциалом Юри-Бредли.

Первый из них фиксирует «оптимальный» угол при катионе равный  $109^{\circ}28'$  (для тетраэдра)

Второй – расстояние анион-анион (в случае катион-центрированного полиэдра)

# Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования типы короткодействующих потенциалов.

<p>Угловой трехчастичный гармонический (с возможностью включения ангармонических вкладов) / Three-harmonic</p>	<p>3-частичный</p>	$\frac{1}{2}k_2(\Theta - \Theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\Theta - \Theta_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(\Theta - \Theta_0)^4$	<p>Ион 1 — центральный, <math>\Theta</math> — угол между векторами <math>r_{12}</math> и <math>r_{13}</math>.</p>
<p>Юри-Бредли / Urey-Bradley</p>	<p>3-частичный</p>	$\frac{1}{2}k_2(r_{23} - r_{23}^0)^2$	<p>Ион 1 — центральный, <math>r_{23}^0</math> — оптимальное расстояние между ионами 2 и 3.</p>



Трехчастичный гармонический потенциал (a) и потенциал Юри-Бредли (б) для  $\text{SiO}_4$  тетраэдра.

Однако даже введение трехчастичных потенциалов не позволяет в ряде специфических случаев правильно описать геометрию сложных атомных группировок.

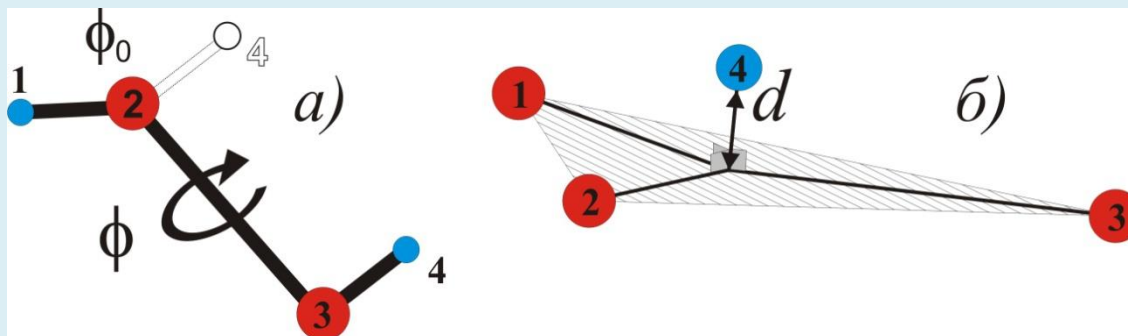
В этом случае прибегают к четырехчастичным межатомным потенциалам.

Один из них носит название потенциала кручения (*англ. torsion*), обеспечивающего оптимальную взаимную угловую ориентацию двух связей «1-2» и «3-4» относительно центральной оси «2-3».

Альтернативным способом описать взаимную координацию четырех частиц является так называемый «внеплоскостной» потенциал (*англ. out of plane*), препятствующий атому «4» выходить из плоскости, задаваемой тремя другими атомами «1-2-3»

# Наиболее распространенные в методе атомистического моделирования типы короткодействующих потенциалов.

<p>Потенциал кручения / <u>Torsional</u> □</p>	<p>4-частичный □</p>	$k_4(1 \pm \cos(n\phi - \phi_0))$ □	<p>Потенциал задается для четырех ионов 1-2-3-4. Угол кручения <math>\phi</math> определяется как угол между плоскостями, в которых лежат ионы 1-2-3 и 2-3-4. □</p>
<p>«Внеплоскостной» / <u>Out-of-plane</u> □</p>	<p>4-частичный □</p>	$k_2d^2 + k_4d^4$ □	<p>Потенциал задается для 4-ех ионов 1-2-3-4. <math>d</math> определяется как расстояние от иона 1 до плоскости 2-3-4. □</p>



а) схема, иллюстрирующая действие потенциала кручения, б) - схема, иллюстрирующая действие «внеплоскостного» потенциала.



Эти потенциалы играют существенную роль в органических молекулах, но в ряде случаев используются и для описания четырехчастичных взаимодействий в неорганических кристаллах.

Так, «плоскостной» потенциал может быть с успехом использован для фиксации катиона вне плоскости кислородного треугольника в боратах и карбонатах в том случае, когда эффект от использования трехчастичного гармонического потенциала с оптимальным углом  $120^\circ$  недостаточен для описания истинной геометрии этих радикалов.

Отметим, что некоторые межатомные взаимодействия, проявляющиеся, например, при существенно металлическом характере химической связи не могут быть корректно описаны даже с помощью вышеизложенных взаимодействий.

В таком случае приходится прибегать к более сложным моделям, требующим учета многочастичных взаимодействий, что приводит к существенному росту вычислительных затрат. Несмотря на это, модели, использующие такие взаимодействия, получили широкое применение при моделировании разнообразных интерметаллидов (сплавов).

Наиболее результативной считается EAM модель (Embedded Atom Model - модель вложенных атомов), разработанная в работе [*Sutton P., Chen. J. (1990)*].

Основные положения этой модели, успешно примененной для моделирования разнообразных сплавов, основаны на теории функционала плотности и основываются на постулате о том, что все свойства кристалла определяются пространственным перераспределением электронной плотности внутри элементарной ячейки.

Таким образом, такие модели являются промежуточными между методами атомистического моделирования и расчетами «из первых принципов» и их описание выходит за рамки настоящего обзора.

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все характеристики кристалла, функционально связанные с ними, такие как равновесная геометрия моделируемой структуры, ее энергия сцепления, фононный спектр, механические, термодинамические и многие другие свойства.

Ряд из этих свойств не всегда может быть измерен экспериментально.

В связи с этим атомистические расчеты с использованием оптимизированных значений межатомных потенциалов востребованы для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии.

Именно этим объясняется постоянный интерес исследователей к изучению характера межатомного взаимодействия.

Важно подчеркнуть, что в атомистическом моделировании достаточно часто (и успешно) применяется принцип «трансферабельности» (переносимости) межатомных потенциалов.

Он заключается в том, что оптимизированный на некоторой относительно простой и изученной кристаллической структуре набор параметров потенциалов используется без существенных изменений для моделирования более сложных (часто даже гипотетических) соединений.

Таким образом, удастся получить неизвестную из эксперимента информацию об их структурах и свойствах.

Отметим, что принцип трансферабельности параметров межатомного взаимодействия давно используется как само собой разумеющееся при моделировании органических структур [Китайгородский, 1971].

Известны наборы потенциалов, описывающие межатомные взаимодействия для ограниченного числа легких атомов (С, Н, О, N, S, Р, и т.д.), в которых основную роль играют короткодействующие дисперсионные силы.

Однако попытки распространить такой универсальный подход на всю Периодическую Систему не могут быть охарактеризованы как удачные.

Это связано с тем, что:

во-первых, для неорганических соединений Ван-Дер-Ваальсовские силы составляют лишь незначительную добавку в общую энергию взаимодействия,

во-вторых, разнообразие контактов между соседними атомами значительно больше, чем в органических кристаллах,

в-третьих, взаимодействие между атомами не ограничивается ближайшим окружением, а затрагивает весь кристалл целиком.

В связи с этим, в неорганической кристаллохимии принцип трансферабельности параметров потенциалов применим лишь внутри родственных групп минералов и соединений, в которых химическое связывание носит сходный характер.

В настоящее время в исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, среди которых безусловным лидером является комплекс **GULP** (англ. - *General Utility Lattice Program*) [Gale and Rohl, 2003].

Как видно, даже исходя из названия, авторы попытались максимально использовать все существующие наработки метода полуэмпирического моделирования для максимального расширения возможностей.



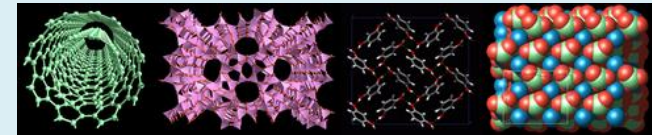
## GULP – статическое и динамическое моделирование

- Наиболее мощной программой для подобного рода вычислений является GULP Дж. Гэйла. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области кристаллохимии.



Основные возможности программы следующие:

- выбор алгоритма минимизации;
- использование подавляющего большинства различных потенциалов межатомного взаимодействия;
- оптимизация параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов;
- проведение моделирования при заданных P-T условиях;
- использование молекулярно-динамических расчетов;
- расчет фононных спектров кристаллов; ИК- и рамановских спектров, расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;
- расчет дефектных областей кристалла; расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу выравнивания орбитальных электроотрицательностей;
- расчет конечных непериодических молекул; расчет путей миграции атомов в кристалле.



<http://www.ivec.org/GULP/>

GULP является свободно распространяемым программным продуктом и в настоящее время доступен научным пользователям по адресу <http://www.ives.org/GULP/>.

Отметим, что программа накладывает достаточно жесткие условия на конфигурацию компьютера – ранние версии программы компилировались только на многопроцессорных ЭВМ.

Начиная с 2000-ых годов, появились версии программы для персональных ЭВМ с использованием операционной среды Unix, а в последнее десятилетие появилась и учебная версия кода для операционной среды Windows.

Для последней рекомендуется использовать двухоконную командную оболочку типа файлового менеджера Far.

Для запуска программы необходимо, чтобы исполняемый файл `gulp.exe` и текстовый файл, содержащий информацию о задаче (обычно с расширением `*.inp`) находились в одном каталоге.

Для запуска необходимо набрать в командной строке следующую команду:

`gulp <example1.inp` (в этом случае вся информация будет выводиться на экран, что бывает полезным при пробном запуске),

или:

`gulp <example1.inp > example1.res` (в этом случае вся информация будет записываться в файл `example1.res`).

**Пример 1.** Оптимизация структуры корунда  $Al_2O_3$  по заданному набору потенциалов.

opti conp prop dist compare

title

alumina test file

end

cell

4.7602 4.7602 12.9933 90.000000 90.000000 120.0

frac

Al core 0.000000 0.000000 0.352160

Al shel 0.000000 0.000000 0.352160

O core 0.306240 0.000000 0.250000

O shel 0.306240 0.000000 0.250000

space

167

species

Al core 0.043

Al shel 2.957

O core 0.513

O shel -2.513

buckingham

Al shel O shel 2409.505 0.2649 0.00 0.0 10.0

O shel O shel 25.410 0.6937 32.32 0.0 12.0

spring

Al 403.98

O 20.53

output cif example1.cif