



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования

“Московский государственный университет имени М. В.
Ломоносова”

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КУРСОВАЯ РАБОТА

Оценка способности двойниковой границы флюорита
улавливать примеси редкоземельных элементов.

Квантовохимическое моделирование.

Выполнила
Студентка 314 группы:
Котелевская Екатерина Юрьевна
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Москва
2024

Содержание

Введение	3
I. Литературный обзор	4
1. Структурные особенности фторидов щелочноземельных металлов и РЗЭ	4
1.1. Фториды щёлочноземельных элементов	4
1.2. Трифториды редкоземельных элементов (RF_3).....	6
2. Нестехиометрические фазы флюоритового типа.	10
2.1. Формирование кластеров РЗЭ.....	10
2.2. Наноструктурированные нестехиометрические кристаллы	10
3. Межзерновые границы	13
3.1. Общая информация.....	13
3.2. Специальные границы.....	14
3.3. Двойниковые границы	15
4. Постановка задачи и стратегия решения	16
4.1. Рассмотрение кристалла флюорита с двухмерным макродефектом	16
4.2. Постановка задачи и стратегия решения	19
5. Месторождения.....	22
II. Методы исследования	24
1. DFT и её приложения к VASP.....	24
1.1. Теория функционала электронной плотности.....	24
1.2. Уравнения Кона-Шэма.....	26
1.3. Расчет сил в элементарной ячейке	28
1.4. Метод псевдопотенциалов.....	28
1.5. VASP.....	29
1.6. Конструирование модельных структур.....	31
1.7. Особенности запуска	36
1.8. Аппроксимация результатов полиномами.....	37
2. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	39
3. Дифракция отражённых электронов	40
4. Электронно-зондовый микроанализ	42
5. Катодолюминесценция	43
6. Рентгенофлуоресцентный анализ	44
III. Результаты и обсуждение.....	44

1. Квантовохимическое моделирование.....	44
2. Другие экспериментальные методы	48
Благодарности	55
Список литературы	56
Приложение.....	58

Введение

Академик В.С. Урусов с соавторами в монографии «Геохимия твёрдого тела» (1997) отмечали, что «пример кластеризации дефектов дают кристаллы флюорита CaF_2 с редкими землями в качестве примесей» и утверждали, что «редкоземельные элементы способны накапливаться на границах зерен» (Урусов и др., 1997, стр. 18).

Цель исследования

Оценить способность двойниковой границы (111) флюорита улавливать примеси редкоземельных элементов, на примере лантана.

Задачи исследования

1. Изучить и проанализировать литературные источники по исследуемой теме
2. Ознакомиться с методами квантовохимического моделирования, такими, как теория функционала плотности, и овладеть её реализацией в программе VASP
3. Оценить энергетическое предпочтение замещения Ca^{2+} на La^{3+} с внедрением дополнительного F^- на двойниковой границе (111) флюоритов Ca^{2+}F_2 путём моделирования серий гипотетических структур с двухмерными макродефектами вышеупомянутыми методами
4. Изготовить препараты из природных двойников флюорита, с целью инструментального выявления примесей РЗЭ на двойниковых границах

Методы исследования

1. Квантовохимическое моделирование
2. Спектроскопия комбинационного рассеяния
3. Дифракция отражённых электронов
4. Электронно-зондовый микроанализ
5. Катодолюминесценция
6. Рентгенофлюоресцентный анализ

Актуальность работы

Флюорит – важный породообразующий минерал, благодаря высокой устойчивости в широком диапазоне температур и давлений образующийся на всех стадиях позднемагматического и постмагматического минералообразования. Заметные количества флюорита формируются в некоторых метасоматитах (скарны, грейзены) и гидротермальных жилах, а также – в редкометальных пегматитах. Исследование типоморфных и типохимических особенностей флюорита в таких ассоциациях способствует корректной оценке условий минералообразования и прогнозированию полезной редкометальной минерализации на ранних этапах исследования перспективных объектов (Василькова, Кукушкина, 1989). Можно отметить, что двойникование флюорита в качестве типоморфного признака в доступной литературе не рассматривалось.

Синтетические фториды, в том числе относящиеся к структурному типу флюорита, являются основными конструкционными оптическими материалами для устройств, работающих в УФ-, ВУФ- и среднем ИК- диапазонах оптического спектра. В настоящее время разработаны методы лабораторного и промышленного синтеза кристаллов LiF , CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 и некоторых других однокомпонентных фторидов (Sobolev, 2002; Степанов, Феофилов, 1957).

Немаловажное значение имеют и фториды РЗЭ, которые в настоящее время используются для изготовления активных и пассивных элементов фотоники. Они находят применение в качестве оптических компонентов, основы твердых электролитов, УФ-сцинтилляторов и др.. Важными областями применения фторидов РЗЭ являются металлургия, атомная техника, аналитическая химия и технологии разделения элементов.

Актуальность данной работы заключается в исследовании флюорита как типоморфного минерала, и как концентратора лантана и других лёгких лантаноидов, с возможностью последующего использования полученных данных для создания сверхпроводящих тонких плёнок.

I. Литературный обзор

1. Структурные особенности фторидов щелочноземельных металлов и РЗЭ

1.1. Фториды щелочноземельных элементов

Фториды щелочноземельных элементов, в частности CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , высокотемпературная модификация PbF_2 , кристаллизуются в структурном типе флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) (Рис. I.1.1-1). В структуре атомы фтора окружены 4 атомами Ca, образующими тетраэдр. Атомы Ca в свою очередь окружены 8 атомами F, формирующими куб. Полиэдрическая модель структуры CaF_2 может быть представлена в виде пустых и заполненных атомами Ca кубов, чередующихся по закону трехмерной шахматной доски (Рис.

I.1.1-2, а). Присутствие в модели флюорита координационных полиэдров в виде кубов указывает на отсутствие в структуре плотнейшей упаковки из анионов. Тем не менее, она может быть описана с позиций теории плотнейших упаковок: центры тяжести катионов располагаются в позиции анионов, образующих трехслойную кубическую плотнейшую упаковку, тогда как анионы находятся в позициях, соответствующих центрам тетраэдрических пустот. Таким образом, атомы фтора расположены по закону простой кубической кладки, то есть занимают вершины кубов, а атомы кальция центрируют половину кубов в шахматном порядке. При этом все «тетраэдрические пустоты» будут заполнены, а октаэдрические остаются не занятыми (Рис. I.1.1-2, б).

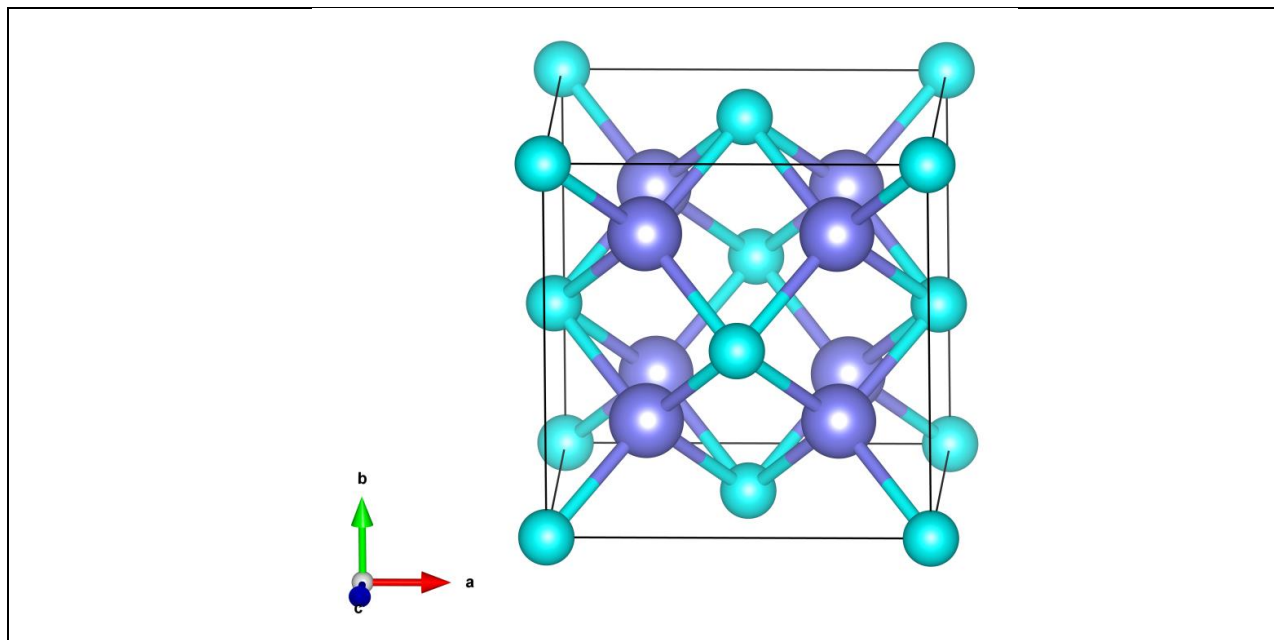
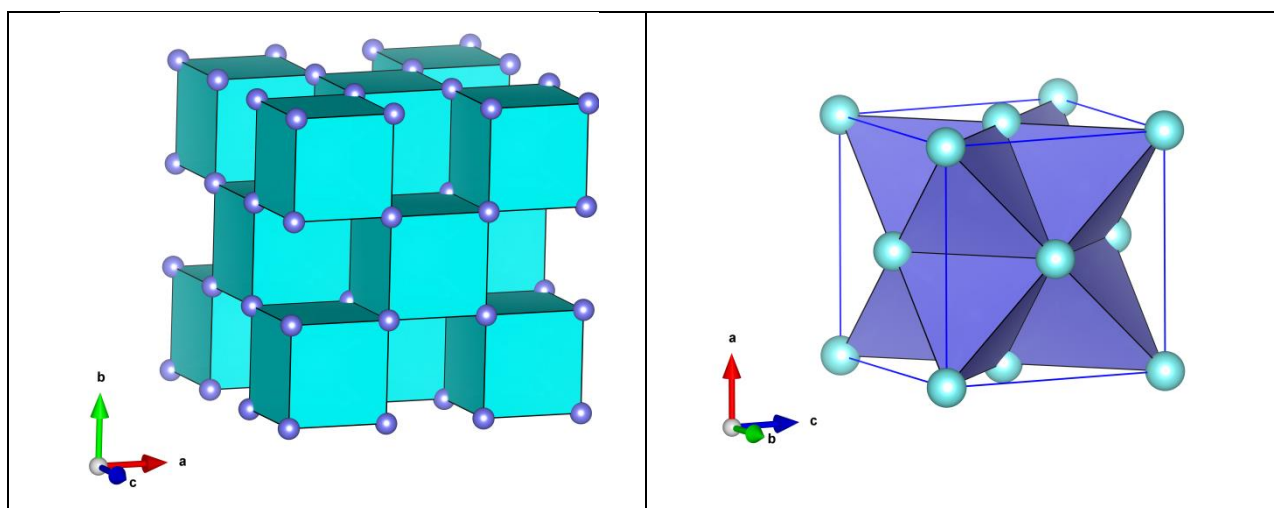


Рис. I.1.1-1. Кристаллическая структура флюорита (фиолетовы шарик – F, голубые – Ca; визуализация: программный пакет VESTA ([K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 \(2011\).](#)))



(a)	(б)
<p>Рис. 1.1.1-2. Полиэдрическая модель кристаллической структуры CaF₂: а) полиэдры, образованные атомами F (фиолетовые шарики); б) полиэдры, образованные атомами Ca (голубые шарики). Визуализация: программный пакет VESTA (K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).))</p>	

Особенности кристаллической структуры фторидов типа CaF₂ делают их необычайно изоморфноёмким по отношению к гетеровалентным катионам, в частности R₃₊. Вхождение РЗЭ в структуру CaF₂ обеспечивает катионную нестехиометрию, которая сопровождается внедрением F¹⁻ в анионную подрешетку, не меняя ее качественного состава, но при этом обеспечивая компенсацию разницы зарядов катионов. Одновременно взаимодействие высокозаряженных R³⁺ с анионной подрешеткой приводит к образованию кластеров структурных дефектов нанометрового размера (Соболев, 2020).

1.2. Трифториды редкоземельных элементов (RF₃)

Отличительной особенностью соединений RF₃ является полиморфизм, который хорошо изучен (см., например, работы: Федоров, Соболев, 1995; Sobolev et al., 1976). Для трифторидов редкоземельных элементов, известны три полиморфные модификации. Их относительная стабильность зависит от ионного радиуса редкоземельного катиона и температуры. Для более легких RF₃ (R = La, Ce, Pr, Nd) с большим ионным радиусом стабильной формой является структура типа тисонита (LaF₃, пр. гр. Р $\bar{3}c1$), в то время как для более тяжелых RF₃ с меньшим R³⁺ (Dy–Lu, Y) – структура типа β-YF₃ (пр.гр. Pnma) является предпочтительной. Трифториды, где ионы R³⁺, имеют промежуточный размер, являются диморфными: ромбическая форма представляет собой фазу, стабильную при комнатной температуре, а структура тисонита представляет собой высокотемпературную модификацию. Для редкоземельных трифторидов с R = Er-Lu, Y известна также высокотемпературная модификация типа α-YF₃ (Рис. 1.1.2-1) (Соболев, 2020)

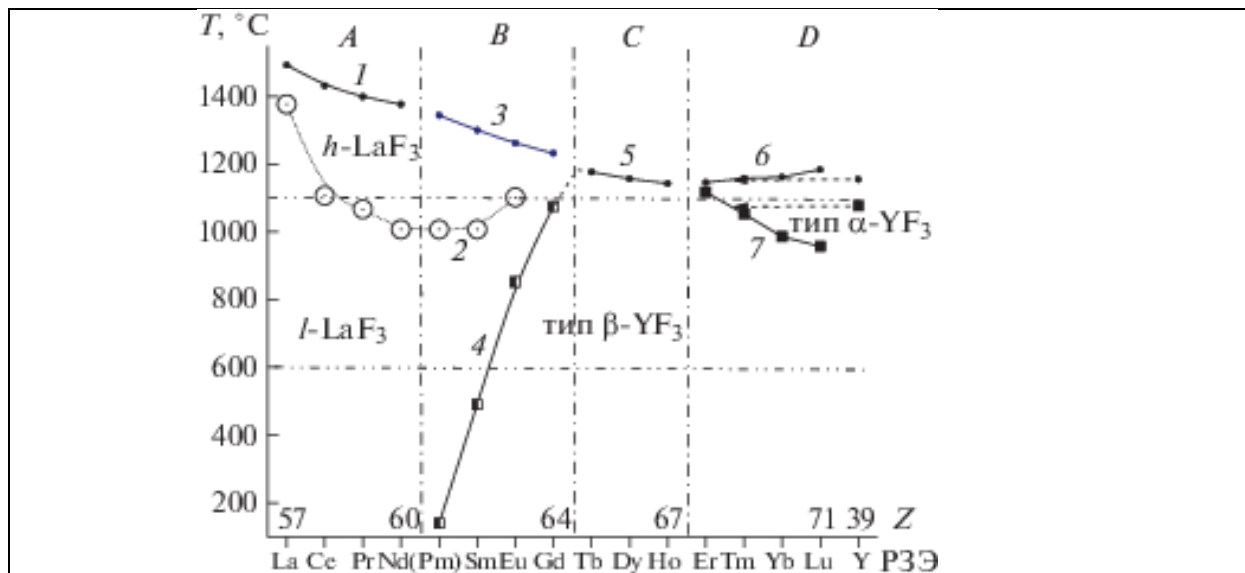
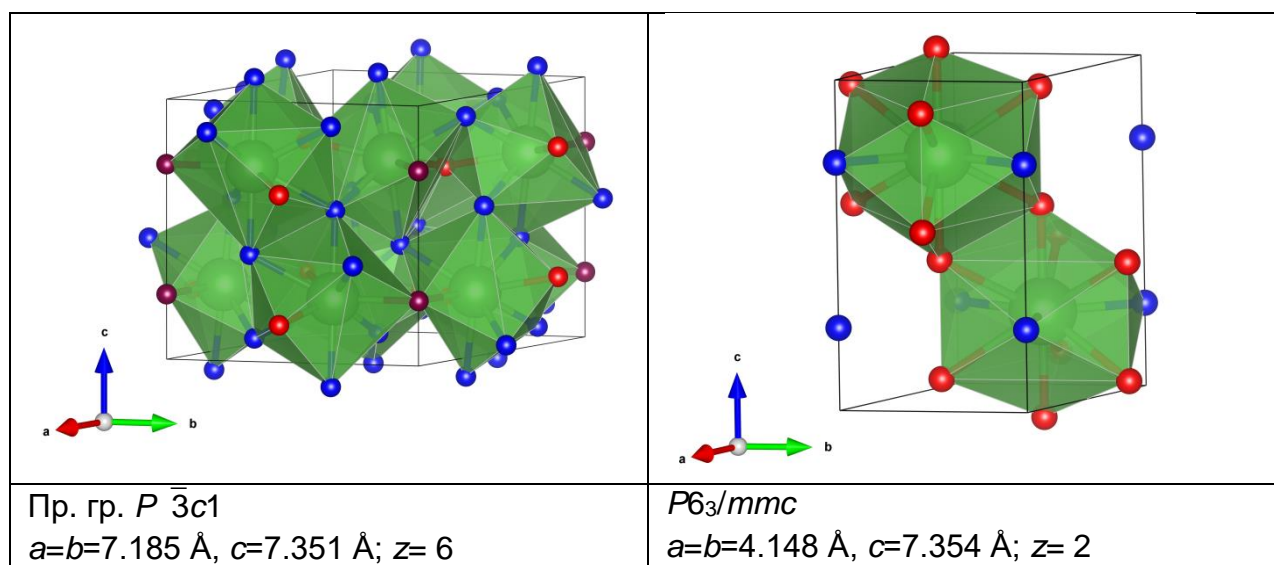


Рис. 1.1.2-1. Схема фазовых превращений в RF₃. Источник: СОБОЛЕВ Б.П. ПОЛИМОРФИЗМ, ИЗОМОРФИЗМ И МОРФОТРОПИЯ В ТРИФТОРИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (R) И СИСТЕМАХ RF₃-R'F₃ Кристаллография, 2020, Т. 65, № 4, стр. 528-539)

Согласно литературным данным в настоящее время известно две гексагональные формы тисонитовой структуры: (1) с пр. гр. $P\bar{3}c1$ и $z = 6$ и (2) с пр. гр. $P6_3/mmc$ и $z = 2$ (Рис. 1.1.2-2). Энергетическая близость обеих модификаций приводит к тому, что незначительные изменения температуры или давления могут привести к изменению симметрии кристалла. Разные пространственные группы определялись на кристаллах разного происхождения. Малая ячейка с $z=2$ описывает высокосимметричную структуру, для которой характерны одна независимая катионная позиция и две анионных.



(COD #9011159)	(COD #9009994)
<p>Рис. I.1.2-2. Кристаллические структуры и параметры элементарных ячеек (а) низкотемпературной (упорядоченной) и высокотемпературной (разупорядоченной) модификаций LaF_3 (La-зеленые полиэдры, F1–синие шарики, F2 – красные шарики, F3 – коричневые шарики). визуализация: программный пакет VESTA (К. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).)</p>	

Большую ячейку с $z=6$ можно получить путем преобразования базиса малой ($A= 2a+b$, $B=-a+b$, $C=c$); эта ячейка содержит атомы фтора в трех независимых позициях (Болотина и др., 2013).

Структура тисонита, как и флюорита, может быть описана с позиций теории плотнейших упаковок. Атомы лантана совместно с атомами фтора образуют гексагональные слои. Остальные атомы фтора располагаются над и под атомами лантана так, что каждый катион окружен на почти одинаковых расстояниях пятью атомами фтора (тригональная бипирамида). Трехслойные пакеты, из которых один слой содержит атомы La и F, а два - только атомы фтора, смещены относительно друг друга так, что атомы лантана образуют плотнейшую гексагональную упаковку (Рис. I.1.2-3). Атомы фтора только фтор-содержащих слоев находятся над и под центрами шестичленных колец средних слоев. При этом у катионов появляется еще шесть соседних анионов по вершинам тригональной призмы.

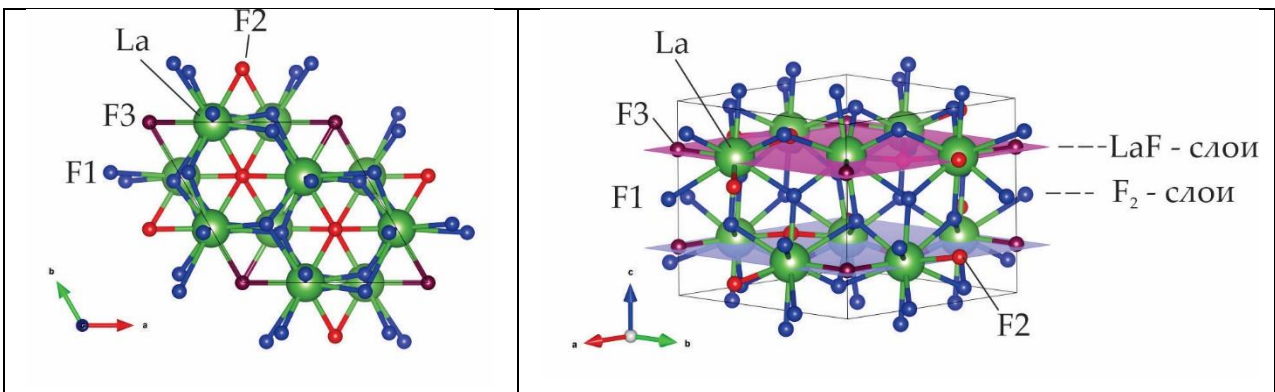
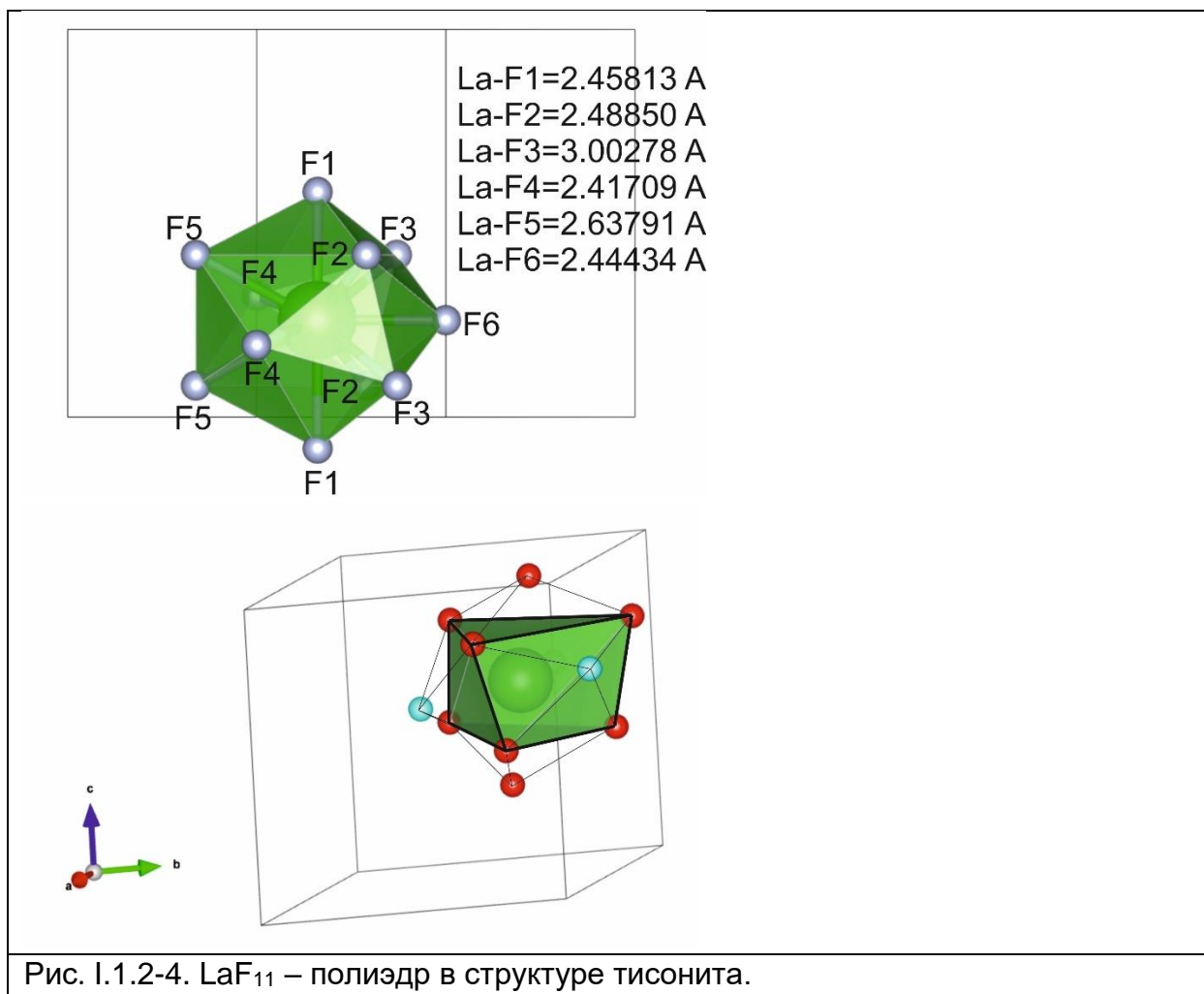


Рис. I.1.2-3. Кристаллическая структура LaF_3 : а) проекция ab ; б) проекция вдоль $[001]$

Структура LaF_3 демонстрирует очень сложную координацию иона La^{3+} . Координационный полиэдр лантана в LaF_3 ($P-3c1$, $z=6$), представляет собой искаженную тригональную призму с центрированными боковыми гранями и основаниями, а $KЧ(\text{La})=11$ (Рисунок I.1.2-4.). В

структуре тисонита каждый катион окружен 11 ионами F, в структуре LaF_3 пять из них находятся в вершинах тригональной бипирамиды на расстоянии 2,36 Å от катиона, а шесть – в вершинах треугольной призмы на расстоянии 2,7 Å. (Бокий, 1971).



Подвижность атомов фтора, вызывающая некоторое их смещение относительно идеальной модели, объясняет наличие в структуре LaF_3 дефектов структуры - вакансий. Часто рассматривают также антиструктуру Na_3As , в качестве аристотипа LaF_3 , в котором атомы редкоземельных элементов образуют плотнейшую гексагональную упаковку, аналогичную тем, которые образует As в Na_3As , а F занимает соответственно позиции Na. Под аристотипом (Megaw, 1978) подразумевается наиболее высокосимметричный, возможно – гипотетический вариант структуры, вариации и производные которого являются реальными структурами данного вещества.

2. Нестехиометрические фазы флюоритового типа.

2.1. Формирование кластеров РЗЭ

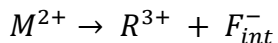
Были предложены две самостоятельные гипотезы относительно того, каким образом атомы РЗЭ внедряются в структуру флюорита:

А) Гипотеза В. М. Гольдшмидта

По мнению В.М. Гольдшмидта (Основные идеи..., 1933) редкоземельный ион Ln^{3+} или Y^{3+} замещает Ca^{2+} в его регулярных позициях, а компенсирующий избыточный положительный заряд дополнительный ион F- оказывается в центре пустых кубов из ионов фтора. Такой механизм реализуется в структурном типе BiF_3 , благодаря чему трехвалентные катионы оказываются координированы фтором по ромбододекаэдру. Однако, в случае флюоритовой матрицы, при этом должны были бы возникнуть слишком короткие расстояния F- - F- (2,35 Å) по сравнению с суммой ионных радиусов F- (2,66 Å) и слишком сильным стало бы отталкивание между соседними ионами фтора. (Урусов и др., 1997).

Реальное положение дополнительных анионов фтора отвечает модели, предложенной Виллисом.

Б) Гипотеза Виллиса (анионные внедрения)



Была предложена в 1964 г.

Дополнительные анионы F занимают со статистическим заселением 2 частные позиции ($\frac{1}{2}, u, u$) с $u \sim 0,36-0,37$ и (v, v, v) с $v \sim 0,41-0,42$ с одновременным образованием вакансий в основной позиции ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) атомов F флюоритовой структуры. Первая из дополнительных частных позиций отвечает статистическому размещению атомов F' на двойных осях симметрии по правильной системе точек i-комплекса, а вторая - размещению атомов F'' на тройных осях (f-комплекс) в рамках группы симметрии $Fm\bar{3}m$. Помимо смещения той части основных ионов фтора, которые оказываются ближайшими соседями внедренных ионов F-, в структуре образуются кластеры тисонитоподобного строения из 10 ионов Ln^{3+} , 30 ионов F- и 20 вакансий в анионных позициях структуры флюорита. Дополнительные ионы фтора и примерно такое же количество сдвинутых из основных позиций ионов фтора располагаются не в центре пустого куба, а со смещением из него либо вдоль оси 2-го порядка (48-кратная позиция), либо вдоль оси 3-го порядка (32-кратная позиция) в направлении вакантных узлов.

Реально компенсация избыточного положительного заряда проходит по второму механизму, что доказано экспериментально измерением плотности (Бокий, 1971).

2.2. Наноструктурированные нестехиометрические кристаллы

Фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ интересны своеобразием атомного строения и рядом регулируемых путем дозированного введения трехвалентных катионов в структуры типа флюорита оптических

(лазерных) и электрических (проводимость по анионам фтора) свойств. Как показано выше, при замещении атомов M^{2+} ионами R^{3+} для компенсации заряда в структуру неизбежно входят дополнительные анионы F^- .

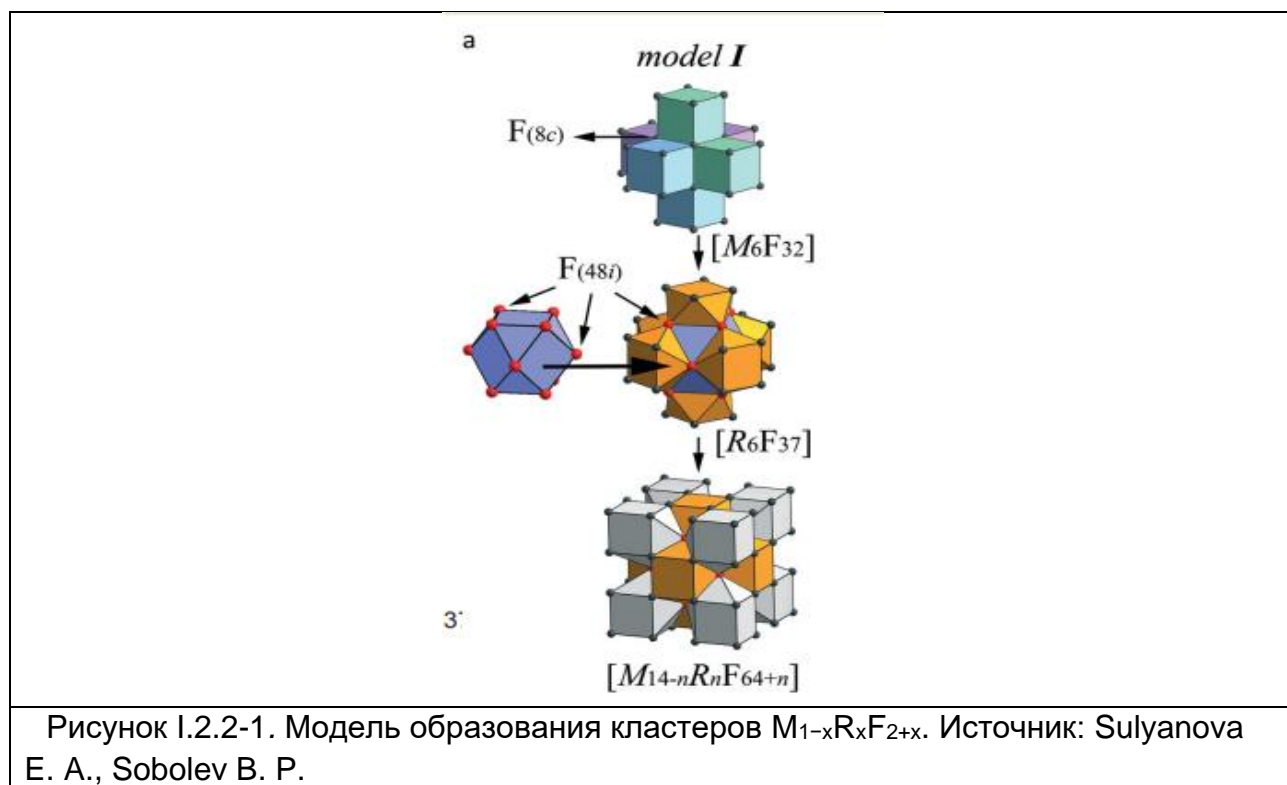
Важным вопросом атомного строения нестехиометрических фаз является способ реализации в структуре статистических заселенных позиций. Атомы F' и F'' имеют соответственно 2 и 3 контакта с ближайшими катионами. Еще одно важное отличие при размещении дополнительных ионов F : в первом случае для устранения недопустимо коротких расстояний $F-F'$ требуется образование минимум двух вакансий в основных позициях атомов F , а во втором достаточно одной. Анализ возможных схем размещения дополнительных атомов F в таких структурах и полученные из структурных исследований экспериментальные отношения числа дополнительных атомов F к числу вакансий в основной позиции атомов F показывают, что это отношение для структур с размещением дополнительных атомов F'' на тройных осях симметрии по меньшей мере вдвое больше, чем для структур с атомами F' на двойных осях. (Максимов и др., 1986)

Обсуждаемым здесь кластерам было дано название - наноструктурированные нестехиометрические кристаллы (ННК) $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Y, La-Lu$), имеющие структуру флюорита. Это семейство ННК состоит из 48 фаз различного элементного (M, R) состава. Их свойства контролируются дефектами структуры, что позволяет использовать их в квантовой электронике, пассивной и активной оптике, ионике твердого тела, в качестве активных сред и кристаллических матриц в фотонике и других областях.

В результате первых структурных исследований кристаллов $Ca_{0.61}Ce_{0.39}F_{2.39}$ и $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$ было установлено, что ионы фтора занимают внецентренное положение в кубической полости структуры флюорита. Для их размещения в кристаллической структуре без недопустимо малых расстояний необходима трансформация анионного мотива с образованием кластеров дефектов.

Особенностью нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ является сильное взаимодействие дефектов из-за больших зарядов и концентрации катионов. Модели точечных дефектов непригодны для описания структуры $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. Для таких кристаллов был предложен термин "грубо нестехиометрический". К ним относятся все кристаллы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. Пространственная группа этих кристаллов $Fm\bar{3}m$.

В ранних работах был рассмотрен минерал твейтит $Ca_{14}Y_5F_{43}$ со структурой флюорита. Структурной единицей минерала твейтита идеализированного состава является октаэдрический (по расположению катионов) $[M_6F_{37}]$ кластер. Было высказано предположение, что такие кластеры присутствуют и в неупорядоченных флюоритовых фазах, в которых они статистически распределены во флюоритовой матрице. Авторы пришли к выводу об уникальности октаэдрических кластеров $[R_6F_{37}]$ как структурных элементов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$



Недостатком кластера $[R_6F_{37}]$ является то, что он не включает все структурные дефекты, содержащие все модифицированные координационные полиэдры катионов по сравнению с базовой структурой типа CaF_2 . В работе Е.А. Сульяновой и Б.П. Соболева (2022) был предложен минимальный объем структурного фрагмента $\{M_8[R_6F_{68-69}]\}$, свободного от указанных выше недостатков кластера $[R_6F_{37}]$. Оно было основано на результатах анализа упорядоченных фаз $Ca_{14}Y_5F_{43}$ и $Na_7Zr_6F_{31}$ (структурный аналог $Ca_7[CaR_5]F_{31}$) и Ca_2ErF_7 . Позднее этот кластер был назван окта-кубическим с общей формулой $[M_{14-n}R_nF_{64+n}]$. В данной работе было обосновано рассмотрение фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в виде наноструктурированных кристаллов и предложена модель образования кристаллов (рис. I.2.2-1). Структурообразующий элемент фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ $[M_{14-n}R_nF_{64+n}]$ ($n \leq 9$) представляет собой структурную единицу упорядоченных фаз M_2RF_7 , $M_4R_3F_{17}$ и $Ca_{14}Y_5F_{43}$ со структурой производной от типа флюорита.

Структура НК $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ была представлена в виде “блочного твердого раствора” Координационных растворов трех типов: куб флюорита $[MF_8]$ (CaF_2), куб с усеченной вершиной $[RF_{11}]$ –сфенокорона – ($I-LaF_3$) и “куб Томсона” $[RF_9]$ ($\beta-YF_3$).

Они имеют разные объемы, в которые могут быть помещены любые M^{2+} и R^{3+} . Их положение в кластере зависит от соотношения их размеров.

Таким образом, координационные числа легких Ln по F в таких кластерах хоть и совпадают с теми, что имеются в трифторидах, или приближаются к ним, но полиэдры всё же сильно отличаются, потому что металл расположен по мотивам КПУ, как это навязано флюоритовой матрицей. Однако на двойниковой границе (111) и по F, и по металлу (вторая координационная сфера) совпадают не только КЧ, но и КП.

3. Межзерновые границы

3.1. Общая информация

Поверхности являются одним из видов протяженных двумерных дефектов, определяющих свойства материалов. По мере распространения наноструктурирования материалов все большее значение приобретает влияние таких поверхностей, как межзерновые границы (МЗГ). Вычислительное моделирование МЗГ является жизненно важным для улучшения нашего понимания этих дефектов, поскольку позволяет выделить специфические структуры и понять их свойства. О протяженных дефектах, возникающих в поликристаллических системах, известно недостаточно. Поскольку наноструктурирование материалов становится все более распространенным, поведение этих протяженных дефектов приобретает все большее значение. МЗГ приводят к структурным разрывам в материалах, что обуславливает специфическую структуру и потенциальную нестехиометрию, а также может приводить к сегрегации точечных дефектов в различной степени, в зависимости от конкретной структуры. Это может существенно влиять на макроскопические свойства, например: ионную проводимость, электронную проводимость, теплопроводность, тепловое расширение, упругость и прочность, всё это имеет большое прикладное значение. Поэтому понимание поверхностей в этих материалах является ключевым для оптимизации их характеристик. Несмотря на это, о структуре и тем более о влиянии этих поверхностей на свойства материалов известно сравнительно мало из-за присущей этим вопросам сложности (Priesterr, 2013).

Примером важности межзерновых границ и поликристалличности являются ионные проводники с флюоритовой структурой, такие как диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ или $ZrO_2 - Y_2O_3$) или трехвалентно легированный церий (CeO_2), используемые в твердооксидных элементах, кислородных мембранах и кислородных сенсорах.

Исследования показывают, что ионная проводимость внутри МЗГ этих материалов на несколько порядков ниже, чем в основной массе, причем этот эффект объясняется целым рядом причин, включая примеси, сегрегацию легирующих элементов, образование кластеров дефектов и слоев пространственного заряда.

Непонимание основ свойств материалов в поликристаллических образцах является существенным препятствием для разработки новых материалов и применения недорогих методов обработки существующих материалов. Более глубокое понимание влияния ГЗ и поликристалличности на свойства материалов позволит нам найти альтернативные пути оптимизации их свойств и, в конечном счете, улучшить работу устройств. Для моделирования свойств этих поверхностей необходим метод точного прогнозирования межзерновых структур.

Различают (Глейтер, 1975) большеугольные и малоугольные границы субзерен, характеризующиеся разным углом разориентации двух соседних зерен

- Малоугольные МЗГ образуются при небольших углах ориентации зерен друг к другу. Они обычно представлены «дислокационными стенками», и могут быть более энергетически выгодными, чем большеугольные, так как требуют меньше структурной реконструкции.

- Большеугловые МЗГ формируются при более крупных углах ориентации. Они могут быть менее стабильными, чем малоугловые, из-за необходимости большей структурной перестройки.

Большеугловые МЗГ также разделяются на МЗГ наклона и кручения, и смешанные:

- Большеугловые МЗГ наклона возникают при наклоне зерен друг к другу.
- Большеугловые МЗГ кручения формируются при вращении одного зерна относительно другого.
- Смешанные МЗГ представляют собой комбинацию наклона и кручения.

3.2. Специальные границы

Концепция решётки совпадающих узлов разрабатывалась первоначально на примере структур ОЦК- и ГЦК-металлов, расположение атомов в которых совпадает с узлами решётки, поэтому в более сложных структурах применяемые формулировки о совпадении узлов решётки следует относить и к позициям атомов, расположенных не в узлах решётки. При развороте двух одинаковых решеток вокруг общего рационального направления на определенный угол, часть узлов одной решетки совпадает с узлами другой решетки. Такие узлы совпадения образуют свою трехмерную «сверхрешетку» — решетку узлов совпадения, общую для обоих зерен. В английской литературе вместо аббревиатуры РСУ (решётка совпадающих узлов) используется соответственно CSL (coincidence site lattice) (Randle, 2001).

Параметры РСУ в значительной мере определяют свойства границы.

Для характеристики РСУ чаще используют обратную плотность совпадающих узлов Σ — число узлов решетки металла, приходящихся на один совпадающий узел в общей сверхрешетке. Пример для $\Sigma = 5$ показан на рис. 1.3.2-1.

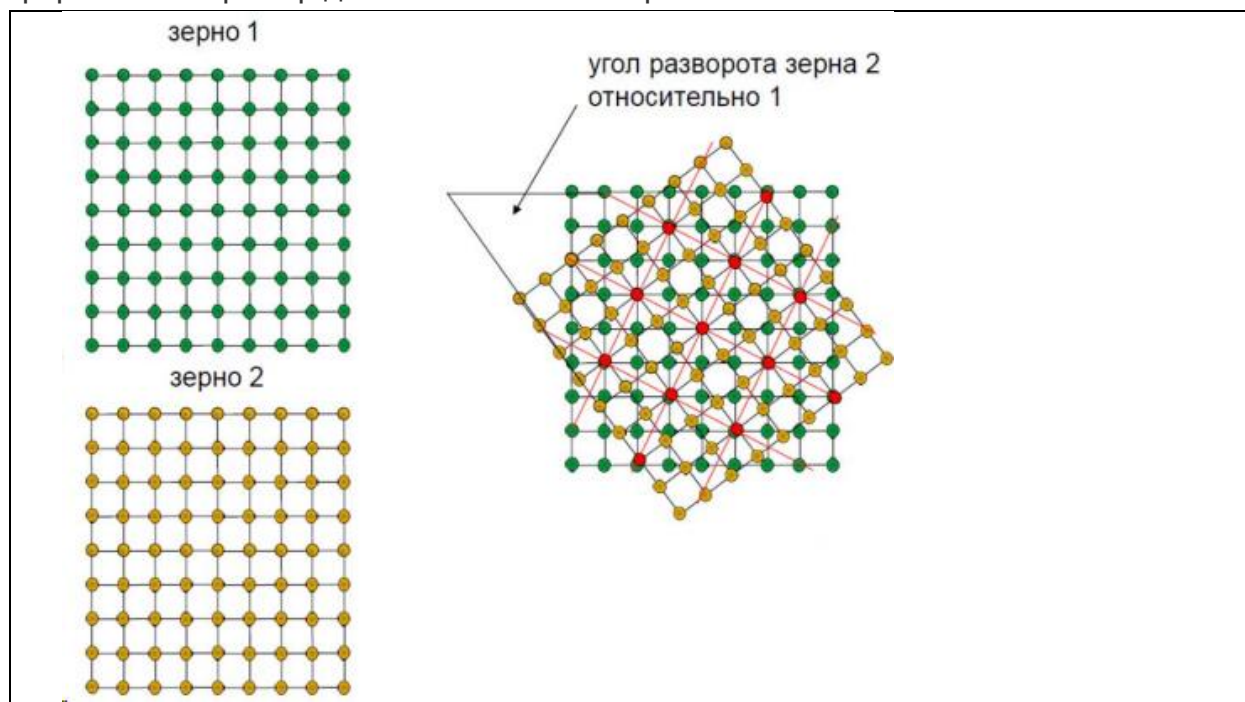


Рисунок I.3.2-1. Пример. Красными шариками обозначена решётка совпадающих узлов в двух зёрнах. Число атомов в одной ячейке равно 5. $\Sigma = 5$.

Чем большую плотность совпадающих узлов содержит граница зерна, тем меньше её энергия и ниже диффузионная подвижность. Границы типа CSL, особенно с малыми Σ , рассматриваются в качестве специальных границ, а повороты вокруг рационального направления, приводящие структуры в соответствующую взаимную ориентировку, называются специальными разориентациями (Bollmann, 2012).

3.3. Двойниковые границы

Двойниковые границы представляют особую форму большеугловых границ зерен. Благодаря образованию двойника репродуцируется исходная структура, ориентация которой, однако, изменяется. Возникновение двойников можно понимать как однородный процесс сдвига. Это означает, что часть кристалла переходит зеркально-симметрично к двойнивающей плоскости в двойниковую ориентацию.

Выделяют двойниковые границы когерентные и некогерентные. Когерентной граница называется в том случае, если соприкасающиеся решетки двух индивидов двойника обладают общим узловым слоем; в противном случае границы некогерентные (рис. I.3.3-1). В случае некогерентной границы вдоль нее имеется деформированная «область приспособления».

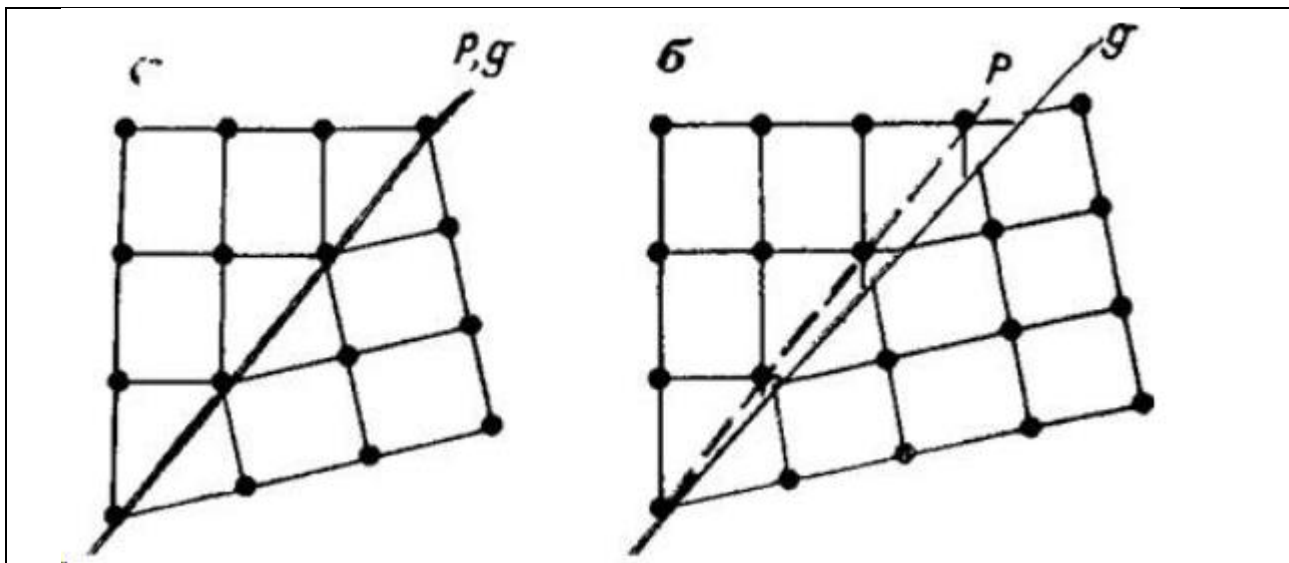


Рисунок I.3.3-1. Двойниковые границы. а — когерентная; б — некогерентная; P — плоскость двойникового; g — двойниковая граница. Источник: Выращивание кристаллов из растворов (Петров и др., 1983)

Таким образом, когерентные двойниковые границы — это специальные границы типа CSL. При этом не все границы CSL являются двойниковыми границами. Энергия двойниковой границы обычно ниже, чем у всех других типов границ (Уоррингтон, 1974).

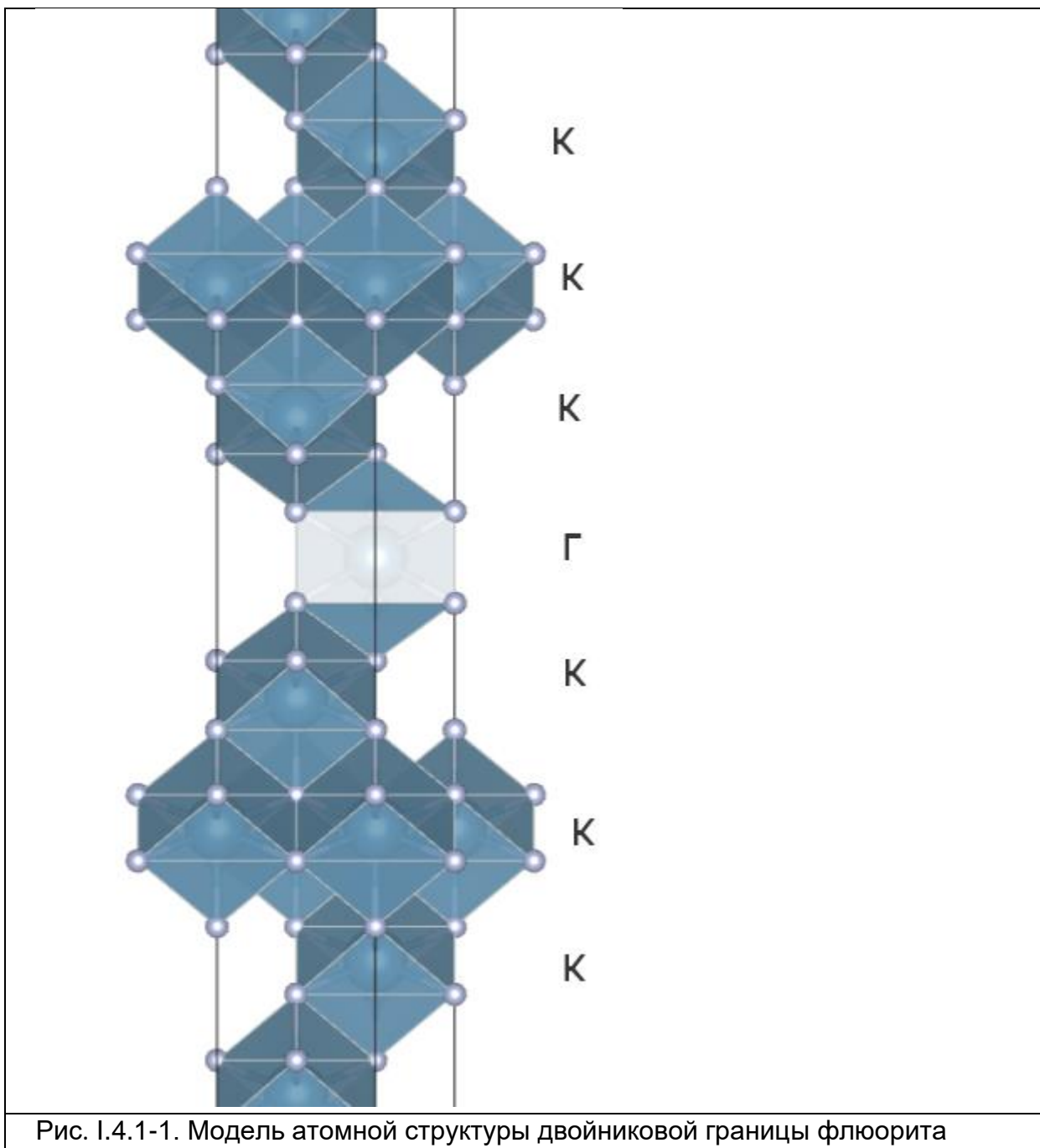
В работе «Predicting the Structure of Grain Boundaries in Fluorite-Structured Materials» (Aoife et al, 2019) был представлен вычислительный метод прогнозирования структуры зеркальнонаклонных ГЗ в материалах со структурой флюорита. В данном методе использовались межатомные потенциалы. Была спрогнозирована структура межзерновой границы (111) CaF_2 , которую сравнили со структурой CeO_2 , исследованной экспериментально при помощи сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Структура, рассчитанная с помощью данного метода прогнозирования, демонстрирует отличное согласие с экспериментальной структурой. Это доказывает возможность прогнозирования структур межзерновых границ, которые по своей сути являются моделью двумерных кристаллов. Возможность точного предсказания таких структур является первым важным шагом в вычислительном исследовании свойств этих материалов, что имеет ключевое значение для будущей оптимизации материалов и устройств.

4. Постановка задачи и стратегия решения

4.1. Рассмотрение кристалла флюорита с двухмерным макродефектом

Дефектом упаковки называется всякое отклонение от нормальной для данного кристалла последовательности в чередовании атомарных слоев. В ряде случаев когерентные двойниковые границы могут быть описаны как дефекты упаковки. На когерентной двойниковой границе меняется первоначальная последовательность слоев на последовательность, находящуюся с первоначальной в двойниковом соответствии. Таким образом, одиночный дефект упаковки катионных слоёв флюорита можно рассматривать как двойниковую границу. Двойниковая граница (111) флюорита, в соответствии с флюоритовым законом, представляет собой особый тип дефекта в кристаллической структуре материала, где происходит "удвоение" кристаллической решетки с параметром $\Sigma = 3$. Граница (111) считается наиболее плотной и относится к границам кручения.

Взглянув на модель атомной структуры двойниковой границы (111) флюорита (рис. I.4.1-1), можно увидеть интересное явление. Катионы кальция образуют уединенный слой g среди бесчисленных слоев типа k . В это время атомы F размещаются в тетраэдрических пустотах между катионами. Однако из-за близкого контакта атомов F в смежных по граням тетраэдрах, возникает дестабилизация структуры, что приводит к локальному повышению энергии.



При этом стоит обратить внимание на изменения в окружении атомов кальция (Ca) в слое г. Хотя количество соседей у атома Ca все так же составляет 6, его координационное окружение меняется с куба на двухшапочную тригональную призму (рис. 1.4.1-2). Это заметное изменение структуры по сравнению с бездефектной.

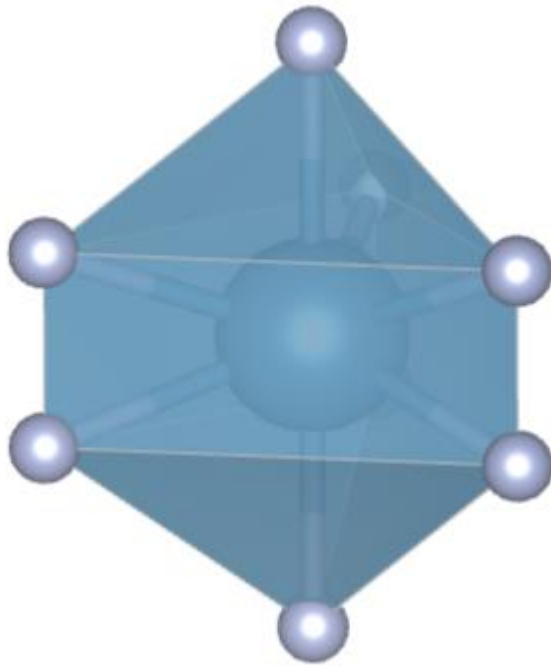


Рис. 1.4.1-2. Координационное окружение атома Са на двойниковой границе флюорита

Важно провести сравнение расстояния между атомами F-F с суммой их ионных радиусов. В случае, если расстояние между слоем γ и соседними κ останется таким же как в идеальном флюорите, структура теряет свою устойчивость, хотя и сохраняет правильную упаковку.

Необходимо также отметить, что в окрестностях двойниковой границы испытывает возмущение структура прилегающих катионных слоев типа κ и их анионного окружения. Это свидетельствует об изменениях во всей кристаллической структуре и подчеркивает важность изучения дефектов и структурных особенностей в реальных кристаллах для более глубокого понимания их свойств и поведения.

Поскольку координация металла по металлу в слое γ становится аналогичной таковой в аристотипе трифторидов лёгких лантаноидов, можно предположить, что катионный слой γ на двойниковой границе (111) окажется «привлекательным» для размещения таких атомов вместо кальция (Shkurskiy, 1998). Замена Са на Ln в слое γ увеличивает притяжение чрезмерно сблизившихся анионов F к этим катионам. Дополнительный F размещается в тригональных пустотах слоя γ , повышая КЧ катионов этого слоя до 11 (пятишапочная тригональная призма). Так атом лантаноида получает координацию и по фтору, свойственную ему в трифторидах. Такая замена, предположительно, стабилизирует структуру двойниковой границы флюорита. Улавливание атомов РЗЭ двойниковой границей в таком случае становится энергетически выгодным и представляется дополнительным механизмом вхождения примеси РЗЭ в реальные кристаллы флюорита, кроме вышеописанных кластерных. В случае размещения атомов Ln во все катионные позиции слоя γ на двойниковой

границе (111) флюорита возникнет двухмерный кристалл флюоцерита-(La) (тисонита), образующий синтаксический восток в сдвойникованном кристалле.

Кроме того, само двойникование флюорита может осуществляться в случае его множественной эпитаксии на флюоцеритах, или при эпитаксии флюоцерита на гранях (111) флюорита, с дальнейшим зарождением на нём флюорита в двойниковой ориентации. Присутствие множества двойников флюорита в таком случае может быть типоморфным признаком РЗЭ-оруденения.

4.2. Постановка задачи и стратегия решения

Оценку способности улавливания примеси РЗЭ двойниковой границей (111) флюорита предстоит осуществить путём конструирования и расчёта энергии членов гипотетических серий $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ и $\text{CaF}_2^{\text{Cub}} - \text{CaF}_2^{\text{Hex}}$. Рассмотрим сдвойникованный кристалл флюорита CaF_2 макроскопического размера и его двойниковую границу (111), проходящую точно через катионный слой типа g , зажатый с обеих сторон практически полубесконечными пачками катионных слоёв типа k . Все тетраэдрические пустоты катионного мотива этого кристалла заняты атомами F. Ставится задача оценить ожидаемый энергетический эффект при замещении катиона Ca^{2+} на La^{3+} в уединённом катионном слое типа g , с внедрением дополнительного аниона F^- в горизонтальные тригональные пустоты этого слоя, при температуре 0 К. Это замещение может быть описано как замещение «молекулы» CaF_2 в дефекте кубической упаковки на «молекулу» LaF_3 , и именно нормировка энергетического эффекта «на молекулу» представляется подходящей оценкой предпочтения вхождения атома примеси La в дефект упаковки, вместо Ca.

Имеющимися в нашем распоряжении средствами произвести прямые квантово-механические расчёты энергии такого замещения в дефекте упаковки макроскопического двойника не представляется возможным. Тем не менее есть возможность рассчитать энергии двух рядов модельных структур, приближающихся к структуре макроскопического кристалла с бесконечно разбавленным дефектом упаковки катионных слоёв, в одном случае с атомами Ca в гексагонально окружённом дефектном слое, в другом – с атомами La. Первый из этих рядов строится от модельной политипной модификации CaF_2 2H, являющейся несомненно неустойчивой, по причине аномально коротких расстояний F-F, находящихся в смежных по граням тетраэдрических пустотах. Второй ряд строится от гексагонального аристотипа LaF_3 , который очень близок к реальной устойчивой структуре. В последнем F-F тоже слишком короткие, однако заряды катионов выше, что несколько стабилизирует структуру. Оба гексагональных крайних члена описываются в пр. гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$ при $Z=2$, и оба характеризуются ГПУ катионов. Описывая оба крайних члена символами Л.Полинга в пределах полупериода, их можно обозначить (ϵ).

$P6_3/mmc$

D_{6h}^4

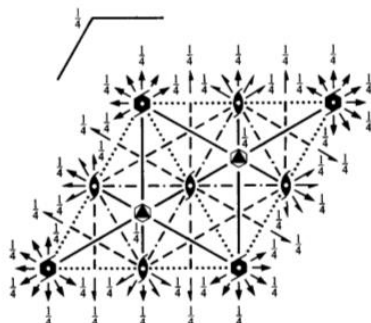
$6/mmm$

Hexagonal

No. 194

$P 6_3/m 2/m 2/c$

Patterson symmetry $P6/mmm$



For $\bar{1}$ and $\bar{6}$ see $P6_3/m$ (No. 176)

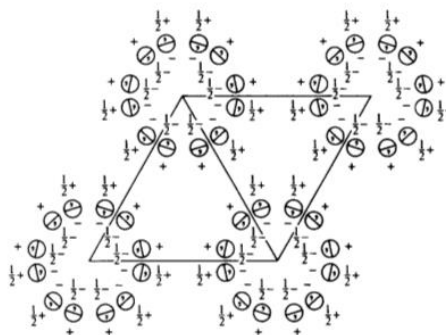
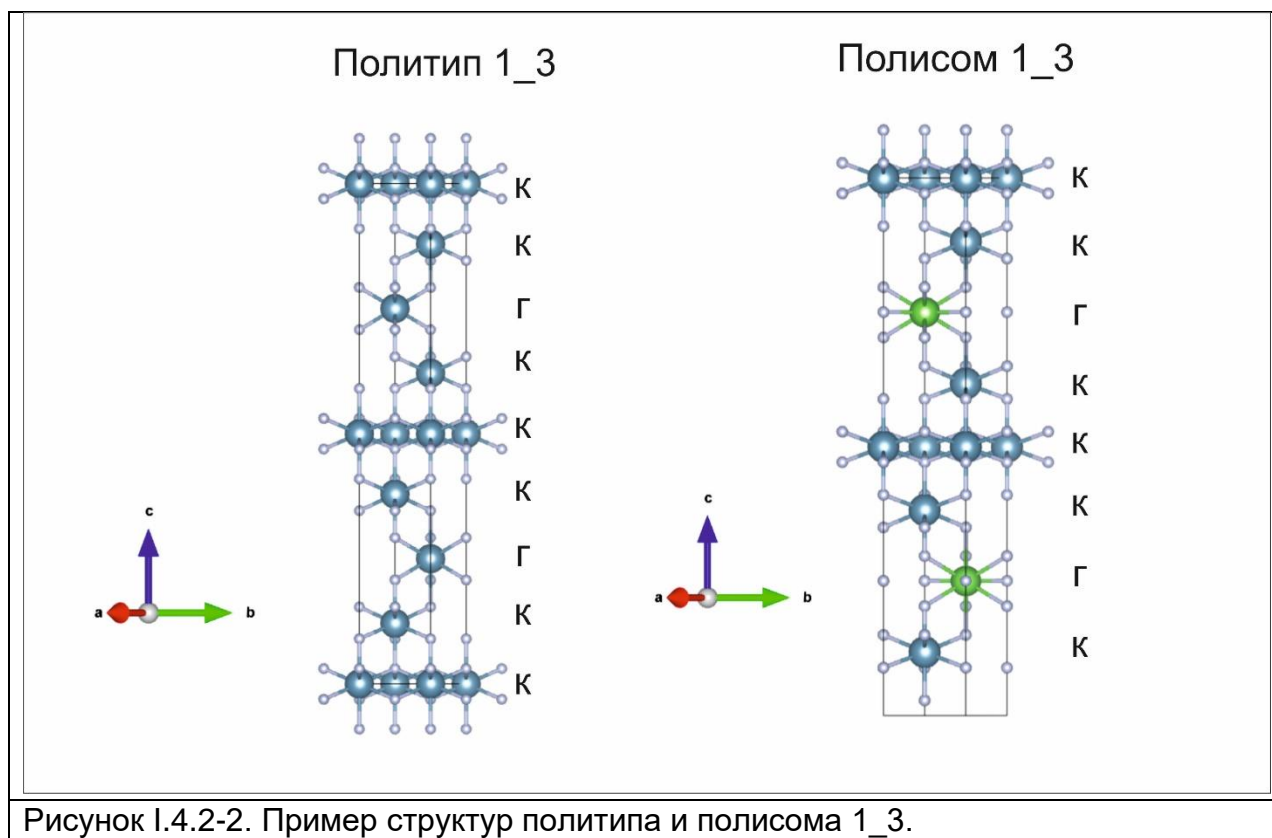


Рисунок I.4.2-1. Пространственная группа $P6_3/mmc$. Источник: «International Tables for Crystallography».

Следующие члены этих рядов отличаются от начальных чередованием уединённых гексагональных слоёв того же состава, как и в начальных членах, с кубическими катионными слоями, занятыми Ca, начиная с одного слоя, и с добавлением на каждом шаге ещё двух. Так строятся модельные структуры политипов и слоевых полисомов с символами $(zk...k)$ на полупериод вдоль C, для краткости обозначаемые далее числовыми кодами 1_K , где K – нечётное число собранных в пачки кубических слоёв в полупериоде. Катионы центрального в пачке кубического слоя расположены в инвариантных позициях в центрах инверсии с координатами $[0\ 0\ 0]$ и $[0\ 0\ 1/2]$. Число гексагональных слоёв в ячейке постоянно и равно 2 при любых K, при этом катионы этих слоёв расположены в инвариантных позициях на горизонтальных плоскостях симметрии m при $z = 1/4$ и $z = 3/4$. Число катионных слоёв обоих сортов в ячейке – слойность структуры политипа или полисома, равно $2(K+1)$.



Параметр x состава членов этих рядов по числовому коду определяется как $x = 1/(K+1)$, он определяет долю уединённых гексагональных катионных слоёв относительно числа всех слоёв, при нарастающем количестве кубических слоёв. У крайних гексагональных членов ряда $x = 1$. При увеличении K параметр x промежуточных членов серий на каждом шаге приближается к нулю, но не достигает его, пока число K конечно. Значению $x = 0$ отвечает структура кубического флюорита, и к нему стремятся члены обоих рядов по мере увеличения K . Покуда K конечны и не слишком велики, модельные структуры отвечают всем аксиомам кристаллографии и могут быть уточнены методом DFT, с расчётом энергий $E(x)$, включая и энергию $E(0)$ кубического флюорита при $x = 0$. При самых больших K , при которых ещё удаётся провести релаксацию модельных структур членов обоих рядов и рассчитать их энергии, доля гексагональных катионных слоёв в них становится малой. Такие структуры представляют собой значительно «разбавленные» периодические гексагональные дефекты упаковки, заключённые в преобладающей матрице кубического флюорита. В ряду политипов гексагональные катионные слои заняты Ca и отвечают двойниковым границам чистого флюорита. Аналогичные модели полисоматических членов ряда представляют собой такие же периодические дефекты во флюоритовой кубической матрице, но с замещением Ca в гексагональных катионных слоях на La, с внедрением дополнительного F. Состав членов серии политипов можно выразить формулой $\text{Ca}^{\text{cub}}_{1-x} \text{Ca}^{\text{hex}}_x \text{F}_2$. Состав членов серии полисомов выражается аналогично: $\text{Ca}^{\text{cub}}_{1-x} \text{La}^{\text{hex}}_x \text{F}_{2+x}$.

При больших K размеры ячейки по оси C возрастают, как и число атомов в ячейке, поэтому вычисления занимают всё больше времени и становятся затруднительными. На каком-то предельном значении K в любом случае придётся остановиться, так что между значением

параметра состава x наиболее «разбавленных» моделей, энергии которых рассчитались, и энергией кубического флюорита $E(x=0)$, останется область малых значений x , для которых энергии модельных структур неизвестны. Дальнейшее «разбавление» дефектов можно продолжить аналитическими методами, построив подходящие аппроксимации зависимостей $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$ для рядов политипов и полисомов соответственно. $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$ должны быть нормированы «на молекулу», и тогда в ближайшей окрестности значения $x = 0$, в приближении бесконечного разбавления, энергия «молекулы» в макроскопическом двойнике флюорита без замещения Ca на La на границе (111) может быть представлена как аддитивная величина $(1-dx) E(0) + dx \mu_{Ca}^{tw}$. Величине μ_{Ca}^{tw} придаётся рабочее название «кристаллохимический потенциал» CaF_2 на двойниковой границе, и она определяется как значение, отсекаемое на оси ординат при $x = 1$ касательной, проведённой к кривой $E^{pt}(x)$ в точке $x = 0$, по аналогии с химическим потенциалом компонента в растворе (Вуд, Фрейзер, 1981). Наклон касательной и величина μ_{Ca}^{tw} определяется производной

$$\mu_{Ca}^{tw} = \left(\frac{\partial E^{pt}(x)}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Аналогичное представление для энергии «молекулы» в макроскопическом двойнике флюорита, с размещением La в катионном слое на границе (111), определяется как $(1-dx) E(0) + dx \mu_{La}^{tw}$:

$$\mu_{La}^{tw} = \left(\frac{\partial E^{ps}(x)}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

В таком случае разность кристаллохимических потенциалов $\Delta\mu = \mu_{Ca}^{tw} - \mu_{La}^{tw}$ определяет искомую величину – энергетическое предпочтение размещения La вместо Ca в гексагональном катионном слое на границе (111) макроскопического двойника флюорита. Изменение начала отсчёта энергий $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$, например - вычитание из всех рассчитанных энергий энергии $E(0)$ флюорита, не изменит значения $\Delta\mu$. В случае аппроксимации зависимостей $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$ полиномами от x кристаллохимические потенциалы μ_{Ca}^{tw} и μ_{La}^{tw} и разность $\Delta\mu$ определяются коэффициентами a^{pt_1} и a^{ps_1} при x^1 , то есть только линейными частями полиномов. Это так потому что все остальные слагаемые в производных $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$ в точке $x = 0$ равны 0.

На энергию всей системы выбор между встраиванием в границу LnF_3 или CaF_2 практически не влияет, но именно разность $\Delta\mu$ непосредственно влияет на состав границы, определяя, какие из атомов во фторидном растворе с определёнными активностями Ca^{2+} и Ln^{3+} будут вероятнее всего встраиваться в двойниковый шов растущего сдвойникового кристалла флюорита. Таким образом поставленная задача получит решение.

5. Месторождения

1. Роджерли (Дарэм, Англия)

Карьер и шахта Роджерли расположены к западу от деревни Фростерли в графстве Дарем. Это старый известняковый карьер (Намурийский этап, Силезская серия, Каменноугольная система), где были обнаружены две минерализованные жилы. Они были названы жилами

Гринбанк и Сатклифф в честь своих открывателей. Минерализованные жилы образуются внутри активных разломов. Они содержат щелнистые (брекчированные) зоны высокой пористости и проницаемости и обеспечивают вертикальный поток жидкости между горизонтальными пластами с гораздо более низкой проницаемостью. Изменения температуры, давления, расхода и направления потока, а также химическая реакция со стенками разлома и щелью привели к выпадению осадков и росту кристаллов флюорита. Выпуклая пористость, образовавшаяся в зоне брекчированного разлома, обеспечила пространство для размещения, в котором могли полностью развиваться идиоморфные кристаллы флюорита и галенита (они называются эугедральными кристаллами), которыми и сейчас славится рудник Роджерли. Другими минералами, присутствующими, но в гораздо меньшей степени, являются арагонит, кальцит, гидроцеруссит, кварц и смитсонит (Фишер и Гринбанк, 2003; Саймс и Янг, 2008; Тиндл, 2008 и Уилсон, 2017)

2. Аро-Ташир (Бурятия)

На территории Забайкальской флюоритоносной провинции выявлено большое количество флюоритовых месторождений, которые морфологически представлены преимущественно жильным типом и генетически связаны с деятельностью низкотемпературных постмагматических растворов. Основные запасы флюорита (более 60 %) в Бурятии сконцентрированы в южной части (Таширский рудный узел). В размещении флюоритовых месторождений Западного Забайкалья выделяется общая закономерность — месторождения повсеместно тяготеют к крупным региональным разломам, ограничивающим мезозойские депрессии. Месторождения локализуются в бортовых частях этих депрессий как непосредственно в самих зонах разломов или опережающих их трещин, так и в некотором удалении от них. В настоящее время достоверно установлено [Гусельников, 1962], что флюоритовые месторождения Западного Забайкалья имеют позднеэоценовый возраст. Флюоритовая минерализация Западного Забайкалья тесно связана с длительной эволюцией региональных разломов глубинного заложения.

Позднеэоценовые интрузивные образования и месторождения флюорита приурочены к зонам крупных долгоживущих разломов, во многих случаях расположенных на сочленении мезозойских депрессий с блоковыми поднятиями докембрийских пород.

Рудные тела месторождений представлены в основном простыми и сложными по форме крутопадающими жилами выполнения и минерализованными брекчиевыми зонами в разнообразных силикатных породах и реже неправильными метасоматическими залежами в карбонатных толщах.

Аро-Таширское месторождение формировалось в условиях субвулканической фации глубинности. Жилы его выклиниваются на глубине 150 м. Они имеют очень простой

минеральный состав, в основном флюорит и кварц (не менее 80 %). Кроме главных жильных минералов в месторождении встречаются барит, кальцит, каолинит, адуляр и халькопирит [Бредихина, 1991].

3. Кличка (Забайкалье)

Под Кличкинским рудным районом принято понимать юго-западную часть Приаргунского полиметаллического пояса.

Рассматриваемый район тяготеет к северной части Урулюнгуевского поднятия. По данным Г.Н.Князева и других исследователей, это поднятие начиная с палеозоя развивалось по типу срединных массивов. Его фундамент сложен палеозойскими и верхнепротерозойскими гранитоидами. Возраст основных складчатых структур этого поднятия-каледонский и герцинский. В мезозое Урулюнгуевский массив испытывал глыбовые дислокации, сопровождаемые излиянием в верхнеюрское время андезитовых и риолитовых лав и внедрение интрузивных и экструзивных образований (Кузнецов, Мейтун, 1967).

II. Методы исследования

1. DFT и её приложения к VASP.

1.1. Теория функционала электронной плотности

Теоретическое исследование структур кристаллов проводится при помощи программы VASP, использующей теорию функционала электронной плотности. Данная теория включает в себя ряд приближений, позволяющих перейти от представления наблюдаемых системы через волновые функции (ВФ) к представлению наблюдаемых через электронную плотность системы. Для того, чтобы понять принципы теории функционала плотности, кратко пройдемся по задачам, которые возникали перед учёными, и логически подойдем к развитию DFT.

Рассмотрим систему, состоящую из положительно заряженных атомных остовов, находящихся в узлах кристаллической решётки, окружённых отрицательно заряженными электронами, перемещающимися в периодическом потенциале решётки. Гамильтониан такой системы выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Первые два слагаемых соответствуют кинетическим энергиям ионов и электронов, а следующие слагаемые определяют энергии электрон-ионного, электрон-электронного и ион-ионного взаимодействий. Число Z_i соответствует числу протонов и электронов в i -м ядре. Если рассматривается N ионов, то число электронов равно ZN (в простейшем случае, представляющем только один атом элемента). Однако уравнение Шредингера можно решить точно только в случае атома водорода с одним электроном. Для сложных случаев необходимо вводить приближения. (Сатанин, 2009).

Первое приближение для этой системы, предложенное Борном и Оппенгеймером, позволяет предположить, что из-за большой разницы в массе между ионом и электроном ион практически неподвижен, а электрон движется между неподвижными ионами в потенциале, создаваемом ионом. Форма гамильтониана значительно упрощается и записывается следующим образом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Однако, и для решения этой системы необходимо вычислить $\sim 10^{150}$ параметров. Основные положения теории функционала электронной плотности, как следующего приближения, вводятся в теории Томаса-Ферми. Любая молекулярная или кристаллическая структура в данной теории представляется в виде электронной жидкости. Идея теории функционала плотности заключается в сведении многочастичной задачи к одночастичной задаче в эффективном потенциале. При этом вместо многочастичных волновых функций используется одна переменная – электронная плотность системы. Метод Томаса-Ферми – метод прямого нахождения электронной плотности без предварительного нахождения волновых функций, которые являются решениями выше представленного многочастичного уравнения Шредингера. Так полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа вводится формулой:

$$T = C_k \int dr [n(r)]^{\frac{5}{3}}$$

и становится функционалом электронной плотности. Для потенциала электрон-нуклонного взаимодействия в системе имеем:

$$U_{en} = \int dr n(r) V_N(r)$$

При этом потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов будет соответствовать формула (формула Хартри):

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}$$

Полная энергия системы (без учёта обменного взаимодействия и корреляции) представима в виде:

$$U_{\text{electr}} = T + U_{en} + U_{ee}$$

Пусть теперь взаимодействующие электроны движутся во внешнем потенциале v . Энергия электронов, связанная с потенциалом v , также может быть выражена через электронную плотность системы:

$$U_{\text{ext}} = \int dr n(r) v(r)$$

Используя метод неопределённых множителей Лагранжа, потребуем, чтобы выражение для полной энергии имело минимум. Для этого необходимо решить вариационную задачу:

$$\begin{cases} \delta(E - \mu N) = 0 \\ \int dr n(r) = N \end{cases}$$

где μ – химический потенциал системы. Решение системы даёт уравнение Томаса-Ферми:

$$\frac{5}{3} C [n(r)]^{\frac{2}{3}} + \int dr dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + v(r) - \mu = 0$$

Теория Томаса-Ферми, несмотря на свою простоту и явные дефекты, формулирует крайне важный вывод: электронная плотность может полностью характеризовать систему

Теория функционала электронной плотности (ТФП) - Density Functional Theory (DFT) - теория ТФ, развитая и доработанная Коэнбергом и Коном. Основным нововведением в теории, является утверждение, что все свойства электронной структуры в невырожденном состоянии полностью определяются её электронной плотностью.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j|^2$$

В теории функционала плотности между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния устанавливается взаимно однозначное соответствие.

Первое положение теоремы Коэнберга и Кона состоит в том, что плотность основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(r)$ однозначно определяет этот потенциал (Hohnberg, Kohn, 1964).

1.2. Уравнения Кона-Шэма

После публикации работы Томаса и Ферми был разработан ряд самосогласованных уравнений для исследования электронной структуры атомов. Система включала в себя одночастичное уравнение Шрёдингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(r) \right\} \phi_j = \epsilon_j \phi_j$$

где $v_H(r)$ определяется как:

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}$$

Первое слагаемое представляет собой энергию кулоновского взаимодействия между электроном и атомным ядром, а второе определяет взаимодействие с распределением средней электронной плотности. С добавлением условия Коэнберга и Кона получается самосогласованная система уравнений, которая с помощью последовательных итераций позволяет вычислить значение электронной плотности основного состояния $n(r)$.

Затем Вальтер Кон и Лу Шэм попытались совместить теорию Хоэнберга-Кона и метод Хартри-Фока (Kohn, Sham, 1965). В работе Хоэнберга-Кона для функционала энергии была приведена следующая формула:

$$E_v[\Psi] = \int dr v(r)n(r) + F[n]$$

Однако теперь функционал $F[n]$ был определён как:

$$F[n(r)] \equiv T_s[n(r)] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[n(r)]$$

где $T_s[n]$ – функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, второй член отвечает за кулоновское взаимодействие электронов между собой, а $Exc[n]$ – функционал обменного взаимодействия системы.

Используя условие $\int dr \delta n(r) = 0$, было получено уравнение:

$$\delta E_v[n(r)] = \int dr \delta \tilde{n}(r) \left(v_{eff}(r) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} T_s[\tilde{n}(r)]|_{\tilde{n}(r)=n(r)} - \epsilon \right) = 0$$

$$v_{eff}(r) \equiv v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{xc}(r)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} Exc[\tilde{n}(r)]|_{\tilde{n}(r)=n(r)}$$

Для данных $v_{eff}(r)$ и $v_{xc}(r)$ может быть составлено уравнение Шрёдингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_j \right\} \phi_j = 0$$

решение которого обеспечивает минимум $n(r)$ при выполнении равенства Представленные уравнения составляют систему уравнений Кона-Шэма, решение которой проводится самосогласованно по схеме на рис. II.1.2-1.



Рисунок II.1.2-1. Схема решения системы уравнений Кона-Шэма.

Существует много методов нахождения электронной плотности, минимизирующей функционал полной энергии, то есть реализующей основное состояние системы. Когда

найден приближение для обменно-корреляционной плотности, получается набор одноэлектронных уравнений Кона-Шэма. Для того, чтобы найти волновые функции электронов и собственные значения энергии, необходимо разложить их по какому-либо базису и определить коэффициенты разложения из решения уравнений Кона-Шэма. Когда согласование достигнуто, вычисляется электронная плотность системы и полная энергия.

1.3. Расчет сил в элементарной ячейке

После того, как определена электронная плотность основного состояния и вычислена полная энергия системы, вычисляются силы в элементарной ячейке по теореме Гельмана-Фейнмана:

$$\vec{F} = -\nabla E_0 = \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle = \langle \nabla \Psi_0 | H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H(\vec{R}) | \nabla \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \nabla H(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle$$

Здесь $|\Psi_0\rangle$ - волновая функция основного состояния. После того, как силы, действующие на ионы, будут рассчитаны, ионы перемещаются в направлении действия силы, чтобы создать структуру с меньшей энергией. Когда ионы переместятся, структура, безусловно, изменится, и тогда должен быть рассчитан новый набор электронных волновых функций. Новые электронные волновые функции приводят к новой энергии основного состояния и новым силам, действующим на ионы. Данный цикл будет повторяться, пока силы не станут меньше некоторого выбранного значения. Все вычисления, проведенные в рамках квантовой механики, в данной работе были произведены с использованием первопринципного кода VASP. Слово первопринципный (ab-initio) означает, что при проведении расчётов задействуются первые принципы квантовой механики (уравнение Шрёдингера). Основой VASP является теория функционала электронной плотности, в нём также содержится необходимая для вычислений база псевдопотенциалов. Кроме того, VASP обладает большим количеством регулируемых опций, включая различные алгоритмы минимизации, методы интерполяции и релаксации.

1.4. Метод псевдопотенциалов

В данной работе для решения уравнения Кона-Шэма используется метод псевдопотенциала. В основу метода псевдопотенциалов положено утверждение, что при изменении окружения атома внутренние электроны не меняют своих волновых функций, меняется только состояние валентных электронов. То есть и в случае монокристаллического массива, и в случае поверхностного слоя они должны одинаково хорошо описывать атом. Тогда влияние внутренних электронов на валентные описывается введением добавочного потенциала к потенциалу ядра. Вместо реальной системы теперь исследуется как бы псевдоатом. Волновые функции валентных состояний должны быть эквивалентны волновым функциям реальной системы. И не должно появляться нефизических состояний для валентных электронов. Также метод псевдопотенциала значительно упрощает расчет. Для того, чтобы найти волновые функции стационарных состояний валентных электронов,

необходимо разложить их по какому-либо базису и подставить в уравнение Кона-Шэма. Трудность в выборе базиса заключается в том, что вдали от ядра валентные электроны почти свободны, поэтому правильнее всего рассматривать их в базисе плоских волн, но вблизи ядра внутренние электроны сильно влияют на состояния валентных электронов. Волновые функции внутренних электронов вблизи ядра являются быстроосциллирующими, вдали же они практически равны 0, следовательно, они очень похожи на атомные волновые функции. Вблизи ядра волновая функция быстро осциллирует, и кинетическая энергия электрона может достигать очень больших значений. Валентный электрон не может подойти близко к ядру, его вытесняют из этой области внутренние электроны. Следовательно, можно выбрать псевдопотенциал так, чтобы вблизи ядра он давал гладкую волновую функцию, а вдали точно соответствовал волновой функции реальной системы

1.5. VASP

Таким образом, в качестве входных файлов в программу VASP подаются следующие данные:

- INCAR – файл, содержащий параметры вычислений. В качестве примера можем рассмотреть файл, использовавшийся непосредственно при расчётах – рис. II.1.5-1.

```
EDIFF = 1e-04
EDIFFG = -1e-3
ENCUT = 520
IBRION = 1
POTIM = 0.25
ISIF = 3
ISMEAR = 1
NSW = 100
SIGMA = 0.10
KSPACING = 0.15
NELMDL = 6
```

Рисунок II.1.5-1. Пример: входные данные в INCAR.

Эти параметры описывают ход релаксации. Более подробно про каждый можно прочитать [на официальном сайте](https://www.vasp.at/wiki). (<https://www.vasp.at/wiki>)

- POSCAR – файл с описанием начальной структуры. Сюда записывается количество атомов в элементарной ячейке и перечисляются их координаты. Пример – рис. II.1.5-2.

```

Ca4 F8
1.0
 5.5160519363123797    0.0000000000000000    0.0000000000000003
 0.0000000000000009    5.5160519363123797    0.0000000000000003
 0.0000000000000000    0.0000000000000000    5.5160519363123797
Ca F
4 8
direct
 0.0000000000000000    0.0000000000000000    0.0000000000000000
 0.0000000000000000    0.5000000000000000    0.5000000000000000
 0.5000000000000000    0.0000000000000000    0.5000000000000000
 0.5000000000000000    0.5000000000000000    0.0000000000000000
 0.2500000000000000    0.7500000000000000    0.2500000000000000
 0.2500000000000000    0.7500000000000000    0.7500000000000000
 0.2500000000000000    0.2500000000000000    0.7500000000000000
 0.2500000000000000    0.2500000000000000    0.2500000000000000
 0.7500000000000000    0.7500000000000000    0.7500000000000000
 0.7500000000000000    0.7500000000000000    0.2500000000000000
 0.7500000000000000    0.2500000000000000    0.2500000000000000
 0.7500000000000000    0.2500000000000000    0.7500000000000000

```

Рисунок II.1.5-2. Пример: входные данные в POSCAR для кубического флюорита CaF₂.

- POTCAR – файл с перечислением описанных выше псевдопотенциалов для всех элементов, присутствующих в соединении.
- KPOINTS (необязательно) – файл определяет векторы Блоха (k точек), используемые для создания набора зоны Бриллюэна. Для выбора k точек чаще всего используется **обычная сетка**

```

Automatic mesh
0
Gamma
12 12 1
0 0 0

```

Рисунок II.1.5-3. Пример: входные данные в KPOINTS.

Здесь автоматически генерируется сетка с центром Gamma
 12 12 1 – количество делений («частота» k точек по осям)
 0 0 0 – дополнительный сдвиг сетки.

В качестве выходных файлов программа предоставляет:

- CONTCAR - файл с полученной после релаксации структурой. Он имеет практически такой же вид, как и POSCAR. Часто полученный CONTCAR используется для следующей релаксации в качестве файла POSCAR.

- OUTCAR – файл, содержащий описание каждого шага релаксации, и соответствующих энергий/сил атомов. Позволяет судить, насколько удачно происходит процесс, путём анализа промежуточных результатов. То есть, если конечные энергии и силы получаются малыми, то можно говорить об успешной релаксации.

1.6. Конструирование модельных структур

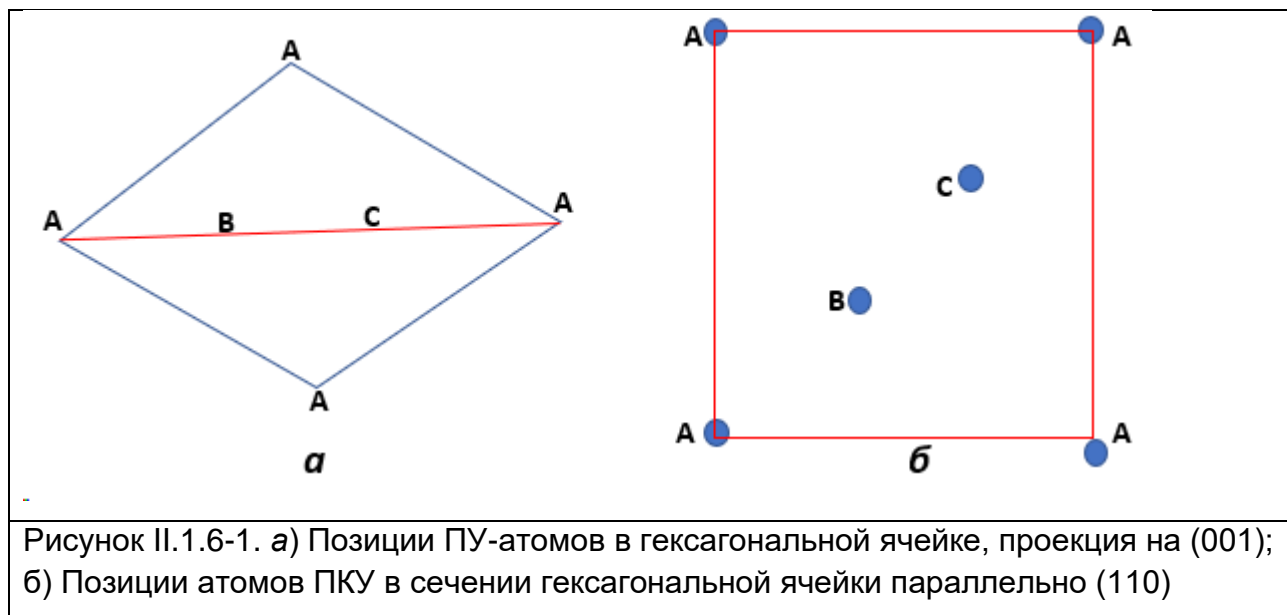
В качестве исходной структуры использовалась структура флюорита. Модельные структуры членов двух серий на первом этапе конструировались из идеально плотноупакованных фрагментов слоёв, вырезанных из структуры флюорита. На втором этапе в эти идеально плотноупакованные модели вносились небольшие изменения, для улучшения сходимости релаксации методом DFT.

Первый этап потребовал перейти к рассмотрению структуры флюорита в гексагональном аспекте. В качестве плоскости двойниковой границы и будущих гексагональных катионных слоёв в структурах всех членов серий была выбрана (111), одна из четырёх плотноупакованных плоскостей ГЦК-решётки флюорита. В качестве направления векторов решётки C_h всех моделируемых структур выбрано [111], нормальное к (111). Вектор [111] в ГЦК-ячейке пересекается тремя слоями ПУ, значит толщина одного слоя ПУ составляет одну треть длины [111]. Если A_c параметр кубической ГЦК-ячейки флюорита, то длина вектора [111] = $A_c \sqrt{3}$ совпадает с длиной телесной диагонали куба, тогда толщина слоя равна $A_c/\sqrt{3}$. Параметр решётки C_h гексагональной ячейки N-слойной структуры можно рассчитать по формуле $C_h(N) = N A_c/\sqrt{3}$. Параметр A_h гексагональных ячеек для структур, составленных из ПУ-слоёв, вырезанных из структуры флюорита, определяется кратчайшим расстоянием между узлами ГЦК-ячейки флюорита, то есть длиной вектора $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, которая совпадает с половиной диагонали грани куба, длина которой $A_c \sqrt{2}/2$. Тогда $A_h = A_c/\sqrt{2}$. Переход от ГЦК-ячейки к дважды-центрированной гексагональной ячейке 3-слойной кубической структуры можно описать как преобразование кубического векторного базиса при помощи матрицы M:

$$\begin{bmatrix} A_h \\ B_h \\ C_h \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} A_c \\ B_c \\ C_c \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & -0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} A_c \\ B_c \\ C_c \end{bmatrix}$$

Координаты атомов флюорита в новой ячейке можно рассчитать действием на вектор-столбец старых координат $[uvw]$ матрицы, обратной к M и транспонированной. Тогда атомы структуры флюорита разместились бы, в согласии с периодичностью вдоль направления [111] кубической ячейки, в дважды-центрированной гексагональной ячейке с $C_h = A_c \sqrt{3}$. Далее катионные слои подвергались бы перестановкам, чтобы моделировать модельные структуры с участием слоёв типа г, и параметр решётки C_h изменялся бы с изменением числа слоёв. Эти расчёты в нашем случае не понадобились, благодаря особенностям расположения позиций плотноупакованных атомов в гексагональной ячейке. В гексагональной ячейке, при любой симметрии ПУ, и при любом количестве и последовательности слоёв, каждая из трёх возможных позиций плотноупакованных атомов, традиционно обозначаемых буквами ABC, имеет постоянные координаты x и y, не зависящие от высоты слоя, то есть от координаты z.

Для символов ABC эти координаты следующие: $[0\ 0\ z]$, $[2/3\ 1/3\ z]$, $[1/3\ 2/3\ z]$. Различия в положении этих позиций хорошо видны на проекции ячейки на (001) (рис. II.1.6-1, а), а на вертикальном сечении ячейки через длинную диагональ её основания видны сдвиги позиций соседних слоёв вправо или влево на треть этой диагонали (рис. II.1.6-1, б). В ПКУ при переходе к следующему слою эти сдвиги не меняют своего направления, а в любом слое типа г они меняют направление на противоположное.



Расположение некоторых катионов во всех модельных структурах, кроме двухслойных гексагональных, оказывается однообразным, благодаря специально выбранному нечётному количеству слоёв типа к в блоках флюоритовой структуры. Этот выбор позволяет описать все модельные структуры в рамках пр. гр. $R\bar{3}m$, и катионы центрального слоя в кубическом блоке любой толщины всегда занимают двухкратную инвариантную ПСТ в центрах инверсии с исходными координатами $[000]$. Катионы уединённых слоёв типа г всегда расположены на горизонтальных плоскостях симметрии с координатами 0.25 и 0.75 по оси Z, а их координаты в плоскости основания ячейки определяются числом и порядком слоёв в ячейке. При практических расчётах формировались последовательности из символов ABC, в зависимости от которых катионам всех слоёв присваивались координаты из набора $[0\ 0\ z]$, $[2/3\ 1/3\ z]$, $[1/3\ 2/3\ z]$. Координата z в каждом случае определялась номером слоя n, как n/N , так как параметр решётки C_h рассчитывался по общему числу слоёв N. Поскольку каждый слой ПУ даёт один атом на ячейку, позиция этого единственного атома в слое относительно векторов ячейки A_h и B_h однозначно определялась буквой из набора ABC, которая присваивалась слою при формировании последовательности, начиная от нижнего основания ячейки. Начало последовательности всегда обозначалось буквой A, и это был слой типа к, центральный в кубическом блоке. Следующий слой рассчитывался с правым сдвигом, и получал обозначение B, и так далее, пока не достигался слой типа г на высоте 0.25, после которого направление сдвига менялось на противоположное. Ещё одна перемена направления сдвига происходила

на высоте 0.75. Пример конструкции для слоёв и координат для политипа 1_3 приведён на рис. II.1.6-2.

Слой ПУ	Координаты катионов			Координаты анионов часть 1			Координаты анионов часть 2		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
A	0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.093750000	0.000000000	0.000000000	0.906250000
B	0.666666667	0.333333333	0.125000000	0.666666667	0.333333333	0.218750000	0.666666667	0.333333333	0.031250000
C	0.333333333	0.666666667	0.250000000	0.333333333	0.666666667	0.343750000	0.333333333	0.666666667	0.156250000
B	0.666666667	0.333333333	0.375000000	0.666666667	0.333333333	0.468750000	0.666666667	0.333333333	0.281250000
A	0.000000000	0.000000000	0.500000000	0.000000000	0.000000000	0.593750000	0.000000000	0.000000000	0.406250000
C	0.333333333	0.666666667	0.625000000	0.333333333	0.666666667	0.718750000	0.333333333	0.666666667	0.531250000
B	0.666666667	0.333333333	0.750000000	0.666666667	0.333333333	0.843750000	0.666666667	0.333333333	0.656250000
C	0.333333333	0.666666667	0.875000000	0.333333333	0.666666667	0.968750000	0.333333333	0.666666667	0.781250000

Рисунок II.1.6-2. Генерация координат атомов для политипа 1_3 в программе Excel.

Координаты анионов F, занимающих тетраэдрические пустоты в ПУ катионов, рассчитывались путём изменения координат z катионов. Тетраэдрическая позиция находится под каждым катионом, она отстоит от него на $\frac{3}{4}$ толщины слоя ПУ, и такая же позиция, но с другим направлением ориентации тетраэдра, находится над каждым катионом, на таком же расстоянии. Таким образом из координат каждого катиона получались координаты двух анионов в тетраэдрических пустотах. В результате все тетраэдрические пустоты катионной ПУ оказываются заполнены атомами F. Координаты дополнительных анионов F в модельных структурах полисомов ряда $\text{CaF}_2\text{-LaF}_3$ рассчитывались как координаты той позиции из набора ABC, которая не занята катионами ни в слое г, ни в соседних с ним слоях к. Именно эта позиция отвечает общей треугольной грани пустых октаэдров ПУ, соприкасающихся таким образом только в слое г. Координаты z для двух дополнительных F совпадают с z катионов двух слоёв типа г.

Модельные структуры гексагонального политипа флюорита 2H и аристотипа LaF_3 содержат только катионные слои типа г, и имеют другие позиции катионов, аналогичные позициям в структурном типе Mg. Интересно, что и структуры α -модификаций лёгких лантаноидов, а также большинства тяжёлых, относятся также к этому структурному типу (Бокий, 1954, стр. 226). Координаты атомов F для этих структур рассчитывались тем же способом, что и в случае, описанном выше. На рис. II.1.6-3 приведён конечный результат работы программы: координаты всех атомов в политипе 1_3.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Polytype_CaF2_Hex_3CaF2_Cub			Insert an odd_C - Numb_of_Cubic_Layers				3
2	1.0000000000			per_Half_Period in the yellow field				
3	1.9496017871	-3.3768093499	0.0000000000					
4	1.9496017871	3.3768093499	0.0000000000	Insert symbols below				
5	0.0000000000	0.0000000000	25.4694910940	Me ²⁺	Ln in h	0 if polytype		
6	Ca	F		Ca	La	0		
7	8	16						
8	Direct							
9	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000					
10	0.6666666667	0.3333333333	0.1250000000					
11	0.6666666667	0.3333333333	0.3750000000					
12	0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000					
13	0.3333333333	0.6666666667	0.6250000000					
14	0.3333333333	0.6666666667	0.8750000000					
15	0.3333333333	0.6666666667	0.2500000000					
16	0.6666666667	0.3333333333	0.7500000000					
17	0.0000000000	0.0000000000	0.0937500000					
18	0.6666666667	0.3333333333	0.2187500000					
19	0.3333333333	0.6666666667	0.3437500000					
20	0.6666666667	0.3333333333	0.4687500000					
21	0.0000000000	0.0000000000	0.5937500000					
22	0.3333333333	0.6666666667	0.7187500000					
23	0.6666666667	0.3333333333	0.8437500000					
24	0.3333333333	0.6666666667	0.9687500000					
25	0.0000000000	0.0000000000	0.9062500000					
26	0.6666666667	0.3333333333	0.0312500000					
27	0.3333333333	0.6666666667	0.1562500000					
28	0.6666666667	0.3333333333	0.2812500000					
29	0.0000000000	0.0000000000	0.4062500000					
30	0.3333333333	0.6666666667	0.5312500000					
31	0.6666666667	0.3333333333	0.6562500000					
32	0.3333333333	0.6666666667	0.7812500000					
33								

Рисунок II.1.6-3. Итоговый список координат анионов и катионов для политипа 1_3.

Модификация первоначальных моделей заключалась в небольшом изменении параметров решётки A_h и C_h , которые получались путём усреднения параметров решётки, рассчитанных из структуры флюорита, и параметров решётки, полученных после релаксации моделей двухслойных гексагональных структур. Усреднение производилось взвешенно, в зависимости от числа слоёв типа г и типа к в модели. Кроме того, расстояние от слоя г до соседних катионных слоёв к увеличивалось до такого, которое получилось после релаксации двухслойных гексагональных структур политипа флюорита 2H и аристотипа LaF₃. Наконец, ближайшие к слою г атомы F, слишком сближенные при размещении в центрах тетраэдров, смежных по общей грани, удалялись из их центров вдоль оси Z к вершине тетраэдра. В результате после модификации эти атомы F находились уже на расстоянии 1/3 толщины слоя от этой общей грани, а не 1/4, как в первоначальных моделях. Эти изменения позволили убрать

недопустимое сближение атомов F, о котором каждый раз предупреждала программа Vasp после загрузки файлов Poscar с координатами первоначальных моделей. Модификация затронула лишь параметры ячейки и координаты z большинства атомов, поэтому симметрия первоначальных моделей не снижалась. Пример координат в модифицированной ячейке для уже рассмотренного нами политипа 1_3 приведена на рис. II.1.6-4.

	A	B	C
1	Polytype_CaF2_Hex_3CaF2_Cub_Modified		
2	1.0000000000		
3	1.9012500000	-3.2930615979	0.0000000000
4	1.9012500000	3.2930615979	0.0000000000
5	0.0000000000	0.0000000000	27.7600000000
6	Ca	F	
7	8	16	
8	Direct		
9	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
10	0.6666666667	0.3333333333	0.1134726225
11	0.6666666667	0.3333333333	0.3865273775
12	0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000
13	0.3333333333	0.6666666667	0.6134726225
14	0.3333333333	0.6666666667	0.8865273775
15	0.3333333333	0.6666666667	0.2500000000
16	0.6666666667	0.3333333333	0.7500000000
17	0.0000000000	0.0000000000	0.0851044669
18	0.6666666667	0.3333333333	0.2044908742
19	0.3333333333	0.6666666667	0.3523955331
20	0.6666666667	0.3333333333	0.4716318444
21	0.0000000000	0.0000000000	0.5851044669
22	0.3333333333	0.6666666667	0.7044908742
23	0.6666666667	0.3333333333	0.8523955331
24	0.3333333333	0.6666666667	0.9716318444
25	0.0000000000	0.0000000000	0.9148955331
26	0.6666666667	0.3333333333	0.0110770893
27	0.3333333333	0.6666666667	0.1589817483
28	0.6666666667	0.3333333333	0.3014229107
29	0.0000000000	0.0000000000	0.4148955331
30	0.3333333333	0.6666666667	0.5110770893
31	0.6666666667	0.3333333333	0.6589817483
32	0.3333333333	0.6666666667	0.8014229107
33			

Рисунок II.1.6-4. Координаты модифицированной ячейки для политипа 1_3.

Все расчёты координат модельных структур велись при помощи программы в Excel, созданной с участием одного из научных консультантов, Б. Б. Шкурского.

1.7. Особенности запуска

При запуске расчёта на VASP было рассмотрено несколько вариантов начальных параметров, которые можно разделить на отдельные «режимы».

Рассмотрим параметр IBRION (в INCAR):

Для IBRION = 1 используется метод наискорейшего спуска для релаксации ионов до их мгновенного основного состояния. Силы и тензор напряжений используются для определения направлений поиска положений равновесия (полная энергия не принимается во внимание). Этот алгоритм очень быстр и эффективен вблизи локальных минимумов, но дает серьезные сбои, если исходные позиции неверно угаданы (в этом случае лучше использовать IBRION= 2).

IBRION = 2. Сопряженно-градиентный алгоритм используется для релаксации ионов в их мгновенное основное состояние. Метод сопряженных градиентов часто реализуется как итерационный алгоритм, применимый к разреженным системам, которые слишком велики, чтобы их можно было обрабатывать с помощью прямой реализации или других прямых методов. Такой метод часто используется в задачах оптимизации.

Основные шаги релаксации ионов с помощью МСГ:

- 1. Первоначальный шаг:**
 - Рассчитываются силы, действующие на ионы, и тензор напряжений.
 - Определяется направление наибоыстрейшего уменьшения энергии.
- 2. Поиск минимума энергии:**
 - Делается пробный шаг вдоль направления градиента сил (с длиной, контролируемой параметром POTIM из INCAR).
 - Пересчитываются энергия системы и силы, действующие на ионы.
 - Приблизительное положение минимума энергии определяется с помощью кубической или квадратичной интерполяции, учитывающей изменения энергии и сил.
- 3. Корректорный шаг:**
 - Выполняется шаг к минимуму, полученному на предыдущем этапе.
 - Снова пересчитываются силы и энергия.
 - Проверяется, присутствует ли в силах значимая компонента, параллельная предыдущему направлению поиска.
- 4. Повторные итерации:**
 - Если в силах присутствует значимая компонента вдоль прошлого направления, то выполняется дополнительная корректировка шага с помощью модификации алгоритма Брента.
 - Если линия поиска достаточно точна, то цикл повторяется с нового пробного шага.

Таким образом, МСГ позволяет постепенно "спускаться" по энергетическому ландшафту к минимуму энергии, шаг за шагом уточняя положение ионов.

1.8. Аппроксимация результатов полиномами

Общий случай. Предположим, что в ходе эксперимента с ограниченной точностью проделано n измерений или расчётов величины y_i ($i = 1, 2, \dots, n$), при различных точно известных или заданных x_i - значениях величины x . В нашем случае x_i - значения параметра состава x . Состав каждой модельной структуры известен с абсолютной точностью. Пытаясь выявить зависимость величины y от x в виде некоторой функции $y = f(x)$, где x является независимым аргументом, можно аппроксимировать $f(x)$ полиномом $P^m(x)$ степени m с коэффициентами a_j ($j = 0, 1, 2, \dots, m \leq n - 1$). Поскольку все y_i и любые степени x_i известны, задача аппроксимации полиномом степени m сводится к отысканию $m + 1$ неизвестных коэффициентов a_j , то есть является линейной (Брандт, 1975, стр. 184).

Точность аппроксимации монотонно возрастает при увеличении степени m полинома $P^m(x)$. Увеличивая число m можно повысить точность аппроксимации до предела, при котором кривая пройдёт через каждую точку (x_i, y_i) , что будет достигнуто при $m = n - 1$. В этом легко убедиться: через одну точку (x_0, y_0) пройдёт горизонтальная прямая $P^0(x) = a_0 x^0$, то есть константа, и при этом коэффициент $a_0 = y_0$. Через две точки (x_0, y_0) и (x_1, y_1) пройдёт линия полинома первой степени – прямая $P^1(x) = a_0 x^0 + a_1 x^1$, через три точки – парабола $P^2(x) = a_0 x^0 + a_1 x^1 + a_2 x^2$, и так далее, по индукции. Неизвестные коэффициенты a_j такого полинома степени $m = n - 1$ могут быть найдены при решении системы $m + 1 = n$ линейных уравнений. Если $m < n - 1$, число уравнений превышает число неизвестных и система является переопределённой, поэтому единственного решения не существует. В этом случае, в зависимости от вариаций набора коэффициентов a_j , аппроксимирующая кривая, если этого потребовать, точно пройдёт только через какие-то $m + 1$ из числа n точек, или же через меньшее их число, а при остальных значениях x_i пройдёт на некоторых расстояниях от y_i . Таким образом неизбежно возникнут ошибки аппроксимации ε_i , и для того, чтобы аппроксимация была хорошей, можно потребовать, чтобы сумма квадратов ошибок ε_i была бы минимальной, а она зависит лишь от выбора коэффициентов a_j . В этом и заключается суть метода наименьших квадратов (МНК) (Брандт, 1975, стр. 184).

Эффективность МНК определяется тем фактом, что измеряемые или рассчитываемые величины y_i известны нам не точно, то есть определены с некоторыми не систематическими ошибками, распределёнными случайно и с нулевым средним, и при этом малые ошибки более вероятны, чем большие. В таком случае МНК-аппроксимация полиномами различных степеней $m < n - 1$ может в какой-то мере нивелировать отклонения y_i от истинных значений, и тем самым уточнить их и исправить, чтобы установить наиболее правдоподобную зависимость $y = f(x)$. В случае же точного прохождения кривой $P^m(x)$ через все n точек (x_i, y_i) , при $m = n - 1$, аппроксимирующая кривая будет точно проходить через каждое значение y_i , представляющее собой сумму истинного значения $f(x_i)$ и его ошибки, так что сумма квадратов

ошибок аппроксимации ε_i будет нулевой, но при этом ошибки измерения или расчёта y_i компенсированы не будут.

Если реальная зависимость $y = f(x)$ линейная или близкая к линейной, то хорошей аппроксимацией будет уже прямая $P^1(x)$, так что заметных улучшений качества аппроксимации при переходе к параболе $P^2(x)$ не произойдёт. Если зависимость $y = f(x)$ квадратичная, полином $P^3(x)$ не даст заметного повышения качества аппроксимации по сравнению с $P^2(x)$, как и аппроксимация полиномами ещё более высоких степеней. Признаком того что аппроксимация полиномом какой-то определённой степени $m_{opt} < n-1$ с хорошим приближением характеризует зависимость $y = f(x)$ по имеющемуся набору экспериментальных точек (x_i, y_i) , является стабилизация суммы $S(m_{opt}+1)$ квадратов ошибок аппроксимации при переходе к ней от $S(m_{opt})$. При увеличении степеней полинома после достижения m_{opt} , суммы S снижаются весьма незначительно, по сравнению с предыдущими шагами, до тех пор, пока не будет достигнуто значение $m = n-1$, при котором сумма $S_{n-1} = 0$ (Брандт, 1975, стр. 184).

Определение коэффициентов a_j аппроксимирующего полинома $P^m(x)$ с применением МНК, в случаях $m < n-1$, так же, как и при $m = n-1$, представляет собой линейную задачу, решение которой наиболее компактным образом осуществляется в матричной форме. Вектор-столбец \mathbf{a} содержит $m+1$ неизвестных коэффициентов a_j , подлежащих определению, от a_0 до a_m . Вектор-столбец \mathbf{y} содержит n измеренных с ошибками значений y_i . Матрица F состоит из n строк, содержащих возрастающие степени $x_j^j, j = 0, 1, \dots, m$. Таким образом матрица F имеет n строк и $m+1$ столбцов, первый из которых состоит из единиц:

$$F = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^m \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^m \end{bmatrix} \quad (1)$$

Используя введённые обозначения можно выразить через них вектор-столбец $\boldsymbol{\varepsilon}$ ошибок аппроксимации ε_i :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = F \mathbf{a} - \mathbf{y} \quad (2)$$

Тогда сумма квадратов ошибок ε_i выразится через (2) так:

$$S = \boldsymbol{\varepsilon}^T \boldsymbol{\varepsilon} = (F \mathbf{a} - \mathbf{y})^T (F \mathbf{a} - \mathbf{y}) \quad (3)$$

Условие минимизации суммы S как функции \mathbf{a} – обращение в 0 первой производной $dS/d\mathbf{a}$. Выражение (3), являющееся скалярной величиной, дифференцируется по вектор-дифференциалу $d\mathbf{a}$ по аналогии с дифференцированием квадрата любой функции по одному аргументу: $d(f^2(x))/dx = 2 d(f(x)/dx) f(x)$. Получившаяся вектор-производная $dS/d\mathbf{a}$ приравняется к $\mathbf{0}$ -вектору, что в матричной форме записывается следующим образом:

$$2F^T(F \mathbf{a} - \mathbf{y}) = \mathbf{0} \quad (4)$$

Решением уравнения (4) относительно \mathbf{a} является (Брандт, 1975, стр. 254)

$$\mathbf{a} = (F^T F)^{-1} F^T \mathbf{y} \quad (5)$$

На практике имеет смысл начинать расчёты с полинома $P^1(x)$, и пошагово наращивать степени аппроксимирующих полиномов на единицу, вплоть до $m = n-1$, наблюдая за поведением суммы $S(m)$ после каждого шага. Контроль за поведением суммы квадратов ошибок $S(m)$ осуществляется путём подстановки вектора-столбца \mathbf{a}_m , рассчитанного по формуле (5) на каждом m -м шаге, в формулу (3) (Брандт, 1975, стр. 184). При этом на первом

шаге в вычислениях по формуле (5) используется матрица F_1 , содержащая первые два столбца полной матрицы $F_{(n-1)}$ в формуле (1). Полная матрица $F_{(n-1)}$ содержит все степени x вплоть до $m = n-1$. На втором шаге используется матрица F_2 , в которую войдут первые три столбца из $F_{(n-1)}$, и так далее.

Специфика аппроксимации в случае решаемой задачи.

В нашем случае предстоит аппроксимировать зависимость от параметра состава x парциальных энергий кристаллов двух серий: $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$ – политипов и полисомов. Этим двум сериям в формулах (2-5) соответствуют два различных вектора-столбца \mathbf{y} , содержащих рассчитанные значения $E^{pt}(x)$ и $E^{ps}(x)$. Энергия $E_0 = E(x=0)$ стабильного кубического флюорита на «молекулу» рассчитана с очень высокой точностью, по сравнению с рассчитанными энергиями модельных структур. При этом кубический флюорит одинаково принадлежит обеим сериям. Его энергию можно рассматривать как определённую без ошибок. Причина этого не только в высокой точности расчёта, но и в том, что при расчёте интересующей нас энергии предпочтения в виде разности кристаллохимических потенциалов, энергия флюорита, как члена обеих серий, окажется исключённой из результирующей величины. Поэтому для достижения цели исследования аппроксимирующие кривые энергий обеих серий должны пройти при $x = 0$ точно через значение энергии флюорита E_0 . Это требует изменений по сравнению с описанным выше стандартным способом определения коэффициентов a_j . Принудительное прохождение обеих аппроксимирующих кривых через точку $(0, E_0)$, поскольку все степени x в этой точке равны нулю, кроме $x^0 = 1$, можно обеспечить приравнением к E_0 постоянных членов a_0 обоих аппроксимирующих полиномов. В этом случае a_0 не подлежат определению методом МНК и должны быть исключены из вектора-столбца \mathbf{a} в уравнениях (2-5), а из матрицы F в формуле (1) исчезает первый столбец.

Более удобным представляется вычитание энергии E_0 кубического флюорита из всех значений рассчитанных энергий ещё до аппроксимации. Этот приём отвечает просто изменению начала отсчёта на шкале энергий, после которого $E_0 = 0$. Прохождение аппроксимирующих кривых точно через точку $(0, 0)$ в этом случае достигается отсутствием постоянных членов в обоих полиномах, то есть равенством $a_0 = 0$. Матрица F в формуле (1) и при этом способе остаётся без первого столбца, а вектор-столбец определяемых коэффициентов \mathbf{a} – без первого члена, который исключается из подгонки. Принудительное прохождение аппроксимирующих кривых точно через одну из экспериментальных точек, без ошибки, снижает число степеней свободы в процедуре МНК на единицу.

2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (в некоторой литературе обозначается термином «рамановская» спектроскопия) – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние можно интерпретировать как вид неупругих столкновений фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией). Комбинационное рассеяние света (КРС) может происходить в газах,

жидкостях и кристаллах. В отличие от упругого (также называемого «рэлеевским») рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий определяется молекулярным строением вещества. Явление КРС было теоретически предсказано А. Смекалем в 1923 г., а экспериментально открыто Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в 1928 г. при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях. Мандельштам и Ландсберг пришли к своему открытию в поисках смещения частоты рассеянного света под влиянием модуляции частоты падающей на вещество световой волны собственными частотами колебаний кристаллической решётки. Ч. В. Раман исходил из поиска оптического аналога явления Комптона. В зарубежной литературе комбинационное рассеяние света обычно называют эффектом Рамана. Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в разных областях науки и техники как аналитический метод. Спектры комбинационного рассеяния позволяют судить о структуре и фазовом составе объекта, не повреждая исследуемый образец.

С точки зрения квантовой механики процесс рамановского (комбинационного) рассеяния заключается в том, что при взаимодействии фотонов с молекулой та может перейти в виртуальное состояние с более высокой энергией. Существует несколько вероятных сценариев выхода молекулы из этого состояния. В одном из них молекула может перейти в состояние с уровнем колебательной энергии, который отличается от начального уровня, испустив при этом фотон с другой энергией. Разница между энергией падающего фотона и энергией рассеянного фотона называется рамановским сдвигом.

Если энергия рассеянного света уменьшается, такое рассеяние называют стоксовым. Некоторые молекулы изначально находятся в возбужденном колебательном состоянии, и тогда после перехода в виртуальное состояние с более высокой энергией они могут перейти в конечное состояние с энергией ниже, чем у исходного возбужденного состояния. Такое рассеяние называется антистоксовым.

Результирующий Рамановский спектр похож на набор отпечатков, каждый из которых точно идентифицирует присутствие в исследуемом веществе того или иного соединения.

Основными элементами Рамановской системы являются спектрометр высокого разрешения, лазерный источник и зонд.

3. Дифракция отражённых электронов

В результате взаимодействия ускоренных электронов с веществом происходит ряд процессов, которые приводят к выходу из исследуемого образца электронов или квантов электромагнитного излучения, позволяя получать различную информацию об исследуемом образце. В таблице II.3-1 указана информация о различных методах исследования, использующих процесс взаимодействия электронов с веществом.

Таблица II.3-1. Методы исследования через взаимодействие электронов с веществом

Метод исследования	Вид информации
Оже-спектроскопия	Энергетическая структура оболочек атомов
Вторичная электронная эмиссия	Морфология поверхности
Характеристическое рентгеновское излучение	Качественный и количественный химический состав
Катодолюминесценция	Информация о дефектах в структурах, о содержании элементов люминофоров
Дифракция электронов (образец под углом 70°)	Информация о кристаллографических ориентациях

В нашей работе для исследования экспериментальных образцов было использовано три метода. Краткое описание сути методов приведено в соответствующих разделах.

Дифракция отражённых электронов (ДОЭ) — микроструктурная кристаллографическая методика, используемая для исследования кристаллографических ориентаций материалов, используется для исследования текстуры или преимущественных ориентаций моно- или поликристаллического материала.

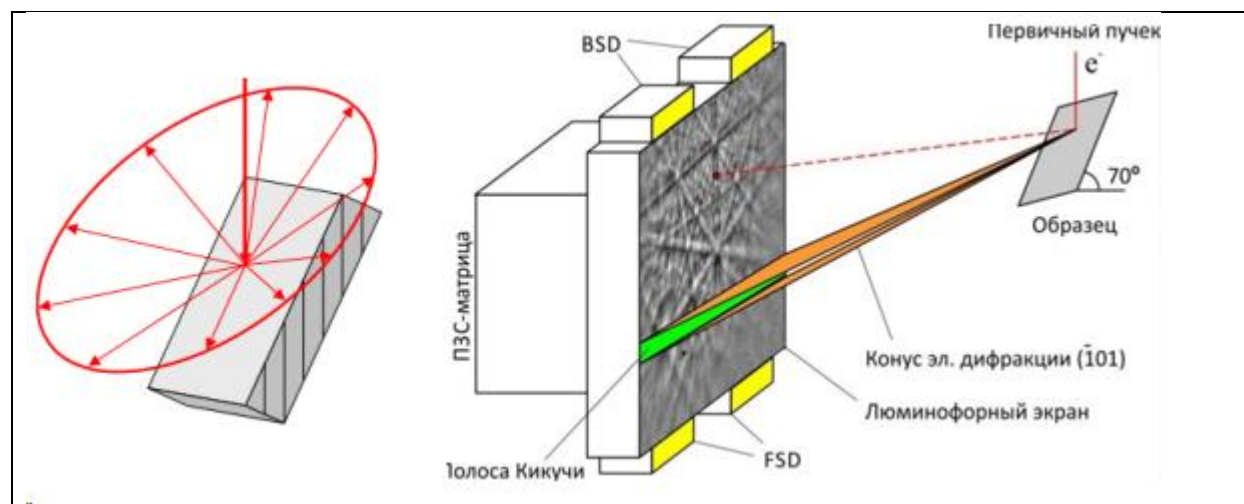


Рисунок II.3-1. Формирование картины ДОЭ. Источник: курс лекций «Методы исследования вещества», геологический факультет МГУ, кафедра кристаллографии и кристаллохимии.

На рис. II.3-1 схематически показано формирование ДОЭ-паттерна. Электроны, падающие на образец, упруго или неупруго рассеиваются в большом угловом диапазоне атомами,

составляющими образец. Среди этих электронов электроны движутся в направлении θ удовлетворяющее условию Брэгга ($2d \cdot \sin\theta = n\lambda$) относительно плоскости кристаллической решетки дифрагируют и дают на экране дифракционные пятна. Здесь d - шаг плоскости решетки, θ угол между электронным пучком и плоскостью решетки, n является положительным целым числом и λ - длина волны электрона.

Электроны движутся в разных азимутальных направлениях ϕ при сохранении условия Брэгга, формируя конические электронные пучки, и дают последовательные дифракционные пятна, образующие дифракционную линию. Многие дифракционные линии, генерируемые многими плоскостями решетки в разных ориентациях, накладываются друг на друга и, таким образом, формируют картину EBSD (Electron backscatter diffraction). Эта картина такая же, как уже хорошо известная картина Кикучи.

Картина ДОЭ проецируется на экран, который располагается напротив наклонного образца и составляет угол около 90° по отношению к оптической оси электронного луча. Спроецированный шаблон EBSD сохраняется на ПК с помощью камеры CCD или камеры CMOS. Затем рисунок EBSD сравнивается с смоделированными рисунками, рассчитанными на основе структуры образца. В результате определяется ориентация кристалла в точке электронно-зондового облучения. Поскольку метод EBSD предполагает, что кристаллическая структура образца известна, этот метод нельзя применять к образцу с неизвестной кристаллической структурой. Важной особенностью метода EBSD является картирование ориентации кристаллов. То есть, когда электронный зонд сканирует произвольную область образца, отображаются ориентации кристаллов в каждой точке измерения области, и карта ориентации кристаллов может быть получена автоматически и быстро. Скорость последовательного измерения составляет примерно от 60 до 3,000 точек в секунду.

ДОЭ применяется для:

- Фазового анализа материалов
- Изучения текстуры материалов
- Измерения размеров и формы кристаллитов
- Определения дефектов кристаллической решетки
- Картирования ориентаций и границ зерен

4. Электронно-зондовый микроанализ

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ – метод локального анализа химического состава твердотельного образца, при котором сфокусированный пучок электронов возбуждает характеристическое рентгеновское излучение. Анализируемые элементы – от Be до U. Диапазон анализируемых концентраций – от 0,01 до 100 массовых %.

Суть метода:

- Сфокусированный пучок электронов высокой энергии (от 10 до 30 кэВ) сканирует поверхность образца. В приборе формируется сфокусированный пучок электронов с энергией

10-15 Кэв. При попадании пучка электронов на изучаемый объект возникает несколько видов излучений, несущих ту или иную информацию: характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, обратно-рассеянные и вторичные электроны, катодолюминесценция и др.

- Пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон. Под действием электронного пучка из образца выбиваются атомы, которые затем ионизируются.

- Характеристическое рентгеновское излучение, возникающее при переходе электронов на более низкие энергетические уровни, регистрируется с помощью волнодисперсионных и энергодисперсионных спектрометров (ВДС и ЭДС).

- По энергии и интенсивности рентгеновских линий определяют элементный состав и концентрацию элементов в анализируемом объеме.

ЭЗМА позволяет:

- Определить качественный и количественный состав элементов в образце.
- Получить информацию о распределении элементов по поверхности образца.
- Измерить концентрацию элементов в микроскопических областях (до 1 мкм).
- Изучить химическую неоднородность материалов.

5. Катодолюминесценция

Принципы метода катодолюминесценции схожи с принципами электронно-зондового микроанализа.

- Сфокусированный пучок электронов высокой энергии (от 1 до 30 кэВ) сканирует поверхность образца.

- Под действием электронного пучка в образце происходят различные электронные переходы, которые могут привести к испусканию фотонов.

- Энергия и интенсивность люминесцентного излучения зависят от: свойств материала (состав, структура, дефекты), энергии электронов, температуры.

КЛ позволяет получить информацию о:

- Локальном химическом составе
- Зональности и секториальности состава
- Дефектах кристаллической структуры
- Фазовом составе
- Электрических свойствах
- Внутреннем напряжении
- Топографии поверхности

6. Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – высокоэффективный метод элементного анализа, широко применяемый в различных отраслях науки и промышленности. Его принцип основан на взаимодействии рентгеновского излучения с атомами исследуемого материала. Возбужденные рентгеновскими лучами атомы переходят в энергетически более высокие состояния, а затем, возвращаясь в исходное состояние, испускают характеристическое флуоресцентное излучение. Энергия и интенсивность этого излучения уникальны для каждого элемента, что позволяет идентифицировать и количественно определять элементный состав образца.

Важное преимущество РФА – его неразрушающий характер. Анализ проводится без модификации или повреждения образца, что делает его применимым к широкому спектру материалов, включая ценные артефакты, биологические ткани и хрупкие минералы.

Благодаря своей скорости, точности и многоэлементности, РФА находит широкое применение в геологии, используется для исследования минерального состава горных пород и поиск полезных ископаемых.

III. Результаты и обсуждение

1. Квантовохимическое моделирование

Были сформированы две серии структур – политипов и полисомов. Подробное описание конструирования структур приведено в п. II.1.6.

Для расчётов использовались две комбинации параметров.

Режим 1 (мягкая релаксация): IBRION = 2, POTIM = 0.02 – осторожный спуск, относительно малый шаг.

Режим 2 (жёсткая релаксация): IBRION = 1, POTIM = 0.25 – быстрый спуск, большой шаг.

Более подробно про режимы запуска и k-точки можно прочитать в п. 2.1.6.

Большинство результатов были получены с помощью многократных запусков расчётов на 1-м режиме. Второй режим показал плохие результаты: даже при запуске вблизи положений равновесия структура сильно деформировалась, возникали большие силы и энергии.

Также было применено 2 режима для сетки k-точек.

- Стандартная сетка 12*12*1 (напомним, что параметры отображают частоту k-точек по осям обратной решётки)

- Сгущённая сетка 24*24*1 (частота точек в 2 раза больше).

В теории, «сгущение» сетки могло бы увеличить точность расчёта, но на практике это сильно увеличило время расчёта и не дало дополнительной точности, и от данного режима пришлось отказаться.

Суммарно на данный момент произведено 146 расчётов. Таблицу с информацией о запусках, их параметрах и результатами релаксации можно найти в Приложении.

Графики энергий отрелаксированных структур изображены на рис. III.1-1. Была проведена аппроксимация полученной зависимости полиномами 2, 3, 4 и 5 степени. Из точки (0, 0) к аппроксимирующим кривым были построены касательные. Аппроксимирующая кривая приведена на рисунке III.1-1 для полинома третьей степени. Значения энергий, используемые для построения графика, приведены в таблице III.1-1. Значения коэффициентов при степенях аппроксимирующих полиномов, а также значения кристаллохимических потенциалов μ для обеих зависимостей приведены в таблице III.1-2.

Таблица III.1-1. Энергии структур, отсчитываемые от энергии чистого флюорита.

X	Энергия политипа	Энергия полисома
0	0	0
0.0625	0.1061	-0.5595
0.0714	0.1335	-0.6347
0.0833	0.1173	-0.7351
0.1	0.1349	-0.8756
0.125	0.1670	-1.1251
0.1667	0.2163	-1.5209
0.25	0.3178	-2.2785
0.5	0.6129	-4.6457
1	1.1100	-9.5517

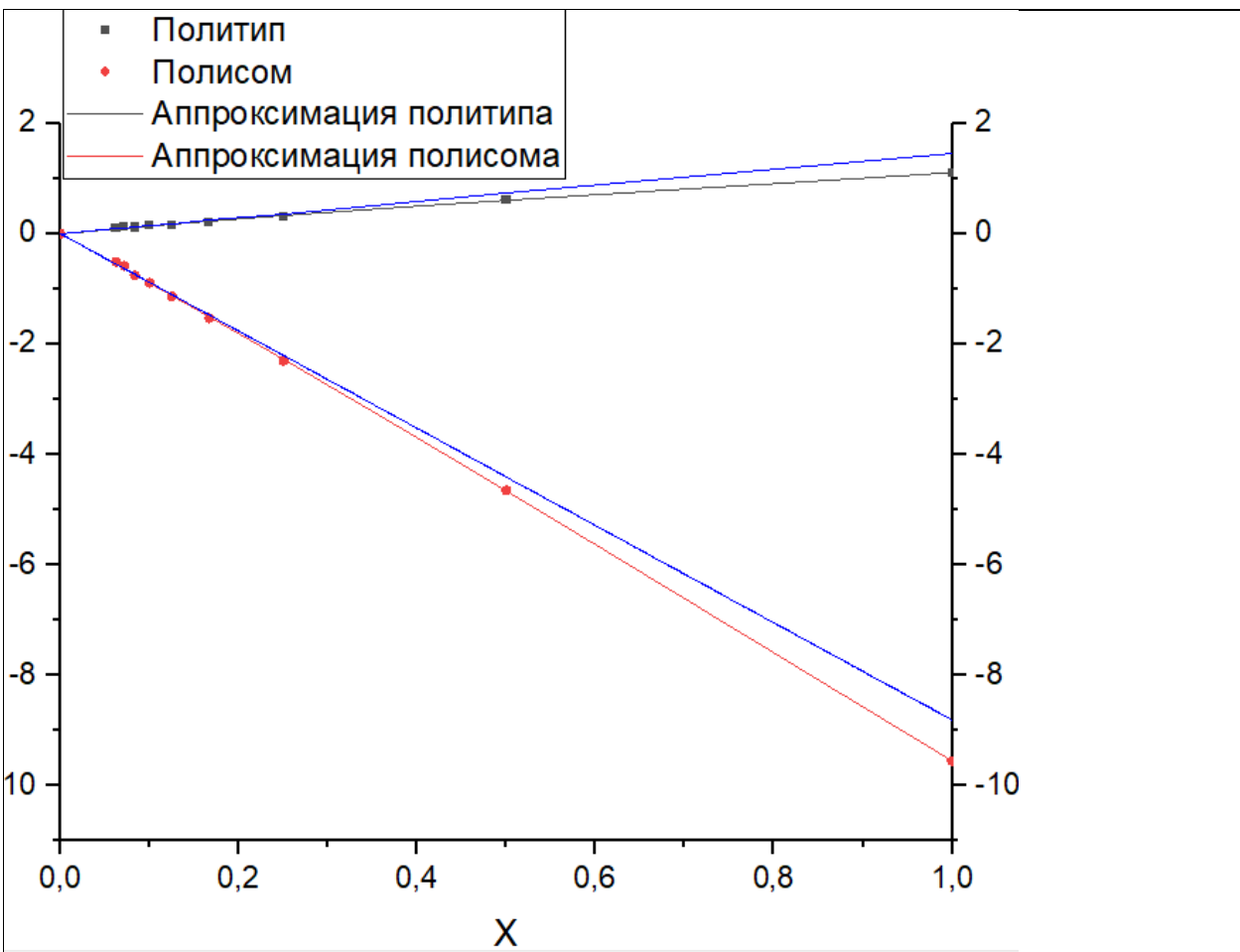


Рисунок III.1-1. Зависимость энергии структуры (относительно чистого флюорита) от параметра состава. Синие линии представляют касательные к аппроксимирующим кривым в точке $x = 0$. Визуализация – программа Origin 2018.

Таблица III.1-2. Значения коэффициентов при кубическом полиноме и вычисленные значения потенциалов.

	Член полинома	Коэффициент при члене полинома	Ошибка определения коэффициента по МНК	Кристаллохимический потенциал μ
Политип	x	1,46063	0,08321	1,46(1)
	x ²	-0,63333	0,31244	
	x ³	0,28311	0,23875	
Полисом	x	-8,80897	0,17718	-8,8(1)
	x ²	-1,29613	0,66529	
	x ³	0,55435	0,50839	

Таким образом, из разности кристаллохимических потенциалов получаем

$$\Delta\mu = \mu_{Ca}^{tw} - \mu_{La}^{tw} \approx 10.27 \text{ эВ.}$$

Для сравнения, энергия диссоциации молекулы водорода составляет $E_{H_2} \approx 4.48$ эВ

Также были изучены сами отрелаксированные структуры. С помощью визуализации в программе VESTA для различных значений параметра x были исследованы межатомные расстояния.

На рисунках приведены зависимости межатомных расстояний в отрелаксированных структурах от параметра состава X .

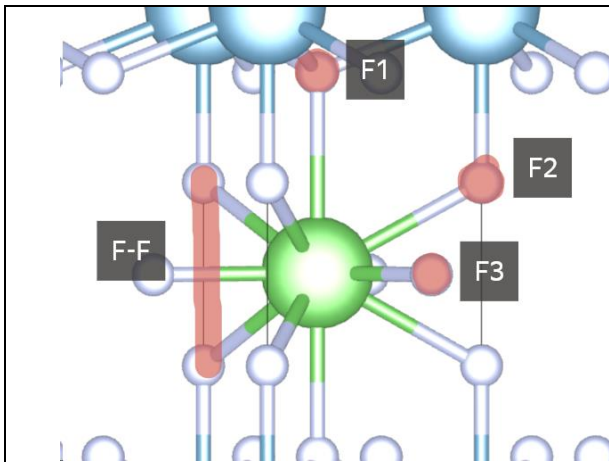


Рис. III.1-2. Исследуемые расстояния от атома лантана (зелёный) до атомов фтора (белые) в структуре. Типы атомов F1, F2, F3.

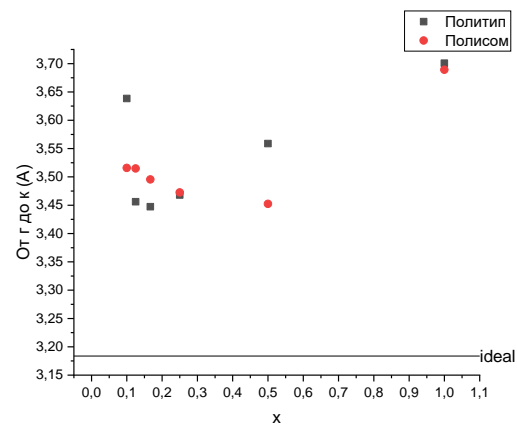


Рис. III.1-3. Зависимость расстояния от гексагонального до кубического слоя от параметра состава. Также на графике - линия эталонного расстояния в идеальной ГПУ флюорита.

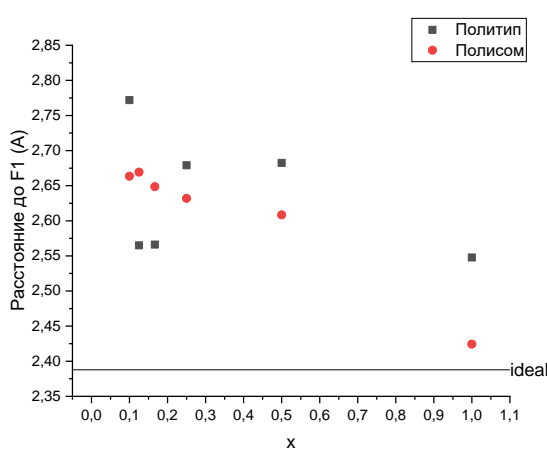


Рис. III.1-4. Зависимость от атома лантана до атома фтора F1 от параметра состава. Также на графике - линия эталонного расстояния в идеальной ГПУ флюорита.

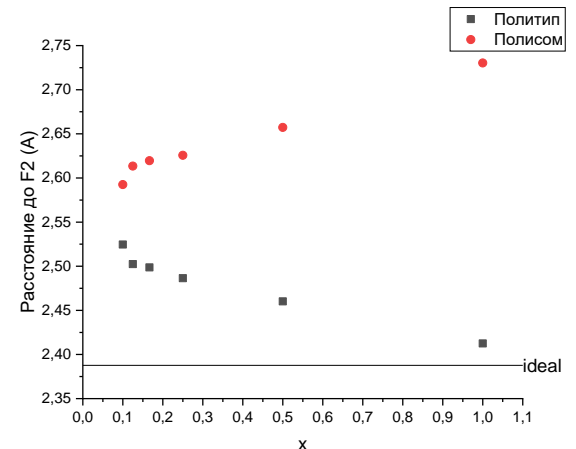


Рис. III.1-5. Зависимость от атома лантана до атома фтора F2 от параметра состава. Также на графике - линия эталонного расстояния в идеальной ГПУ флюорита.

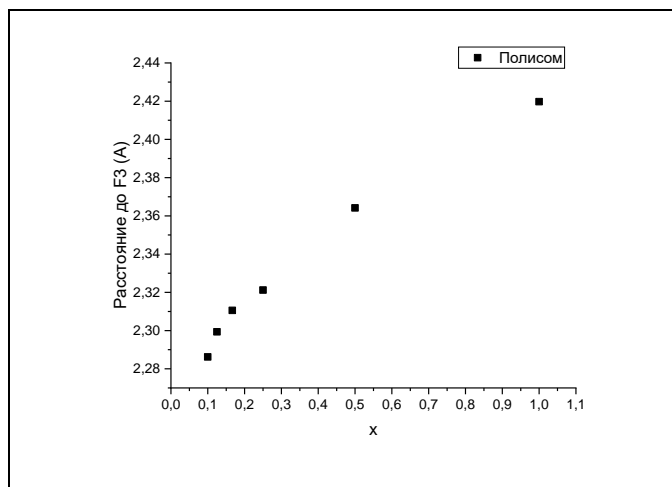


Рис. III.1-6. Зависимость от атома лантана до атома фтора F3- от параметра состава.

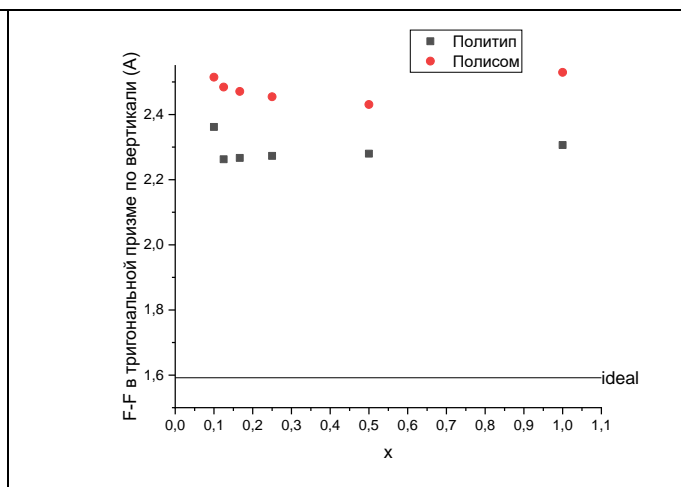


Рис. III.1-7. Зависимость расстояния между атомами фтора от параметра состава. Также на графике - линия эталонного расстояния в идеальной ГПУ флюорита.

2. Другие экспериментальные методы

Были получены из различных источников три образца сдвойникового флюорита. Информация о месторождениях образцов описана в п. 1.6.1. Фотографии необработанных образцов приведены на рис. III.2-1, III.2-2, III.2-3.



Рисунок III.2-1. Флюорит из месторождения Кличка.

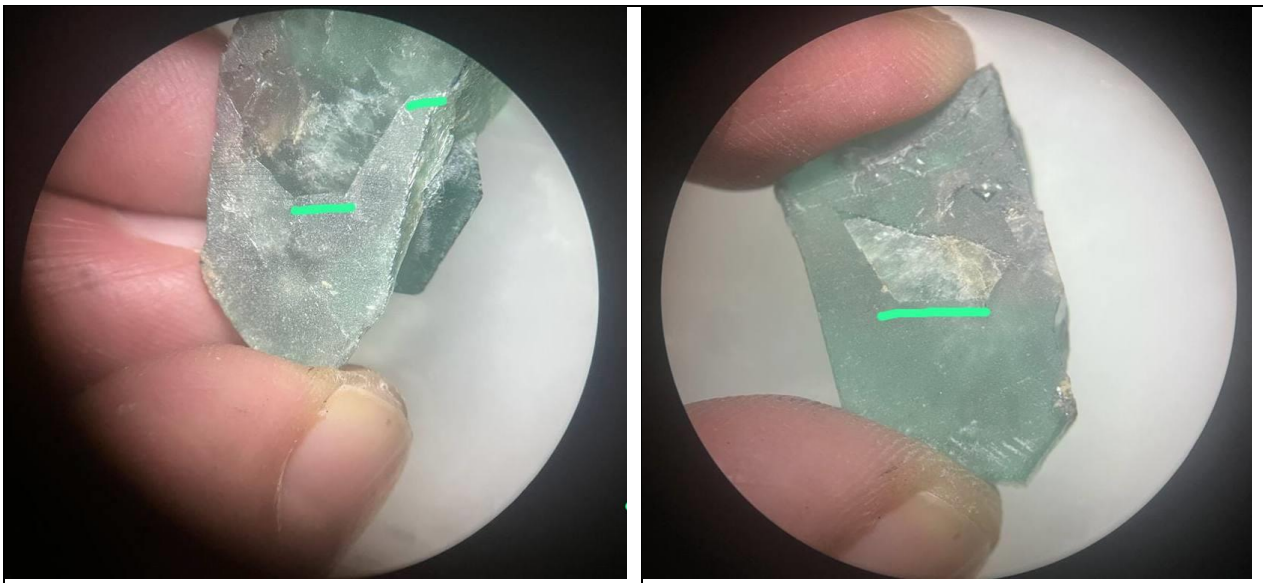


Рисунок III.2-2. Флюорит из месторождения Роджерли.



Рисунок III.2-3. Флюорит из месторождения Ара-Ташир.

Далее образцы были распилены поперёк двойниковой границы. До полировки отчётливо была видна граница двойникования (рис. III.2-4 (а, б, в)).



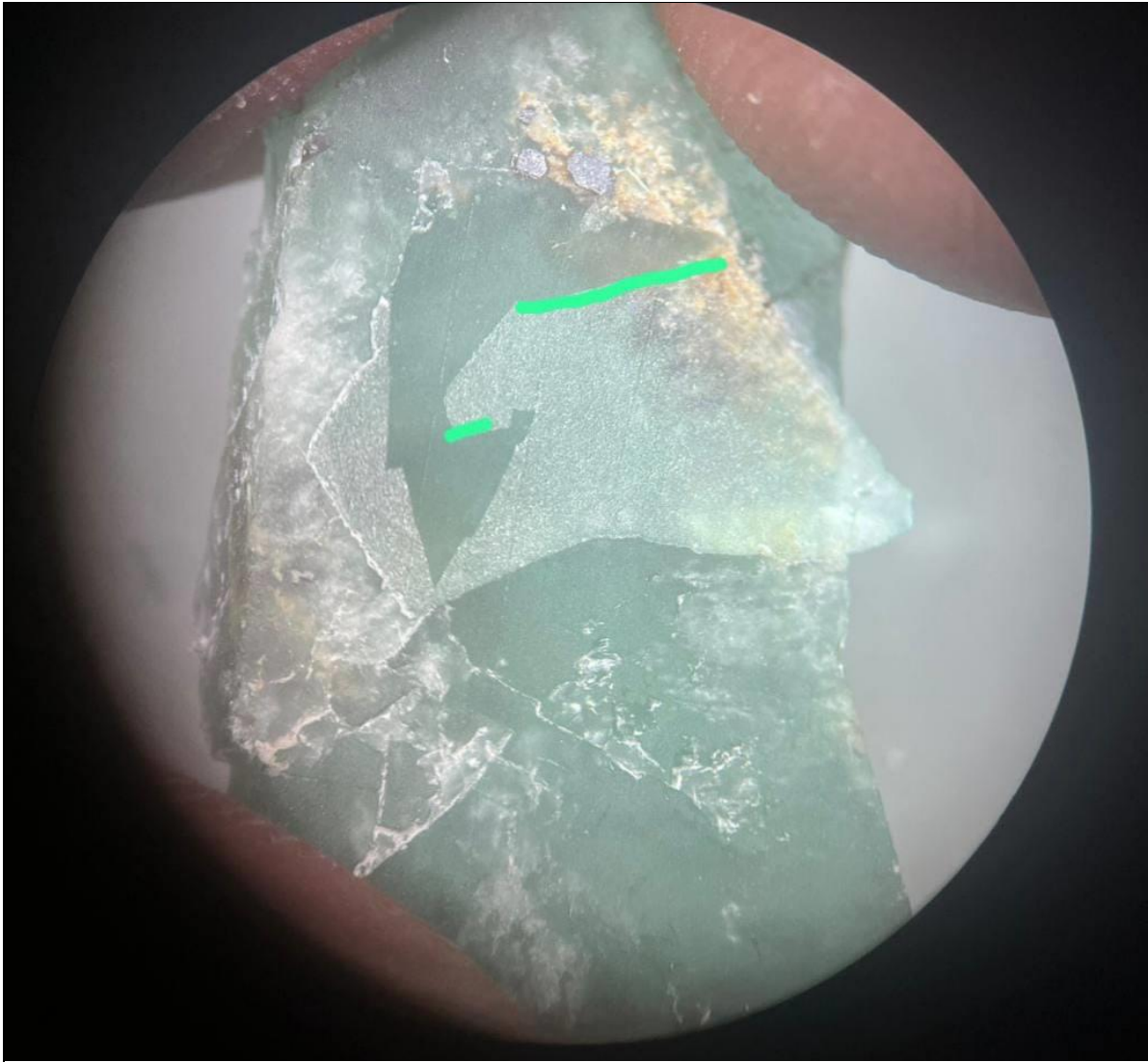


Рисунок III.2-4 (а, б, в). Демонстрация двойниковой границы на распиленных разцах. Подчёркнуты участки границы (111)

На все образцы при помощи алмазного карандаша были нанесены четырехугольные контуры, указывающие на проходящий по диагонали двойниковый шов.

Далее была произведена полировка поверхности образцов специальной алмазной пастой, после чего граница двойникового перестала быть видимой. Далее было произведено фотографирование образцов в отраженном свете (рис. III.2-5 (а, б)), чтобы облегчить поиски границы при проведении таких методов анализа как рамановская спектроскопия, дифракция отраженных электронов, электронно-зондовый микроанализ и катодоллюминесценция.

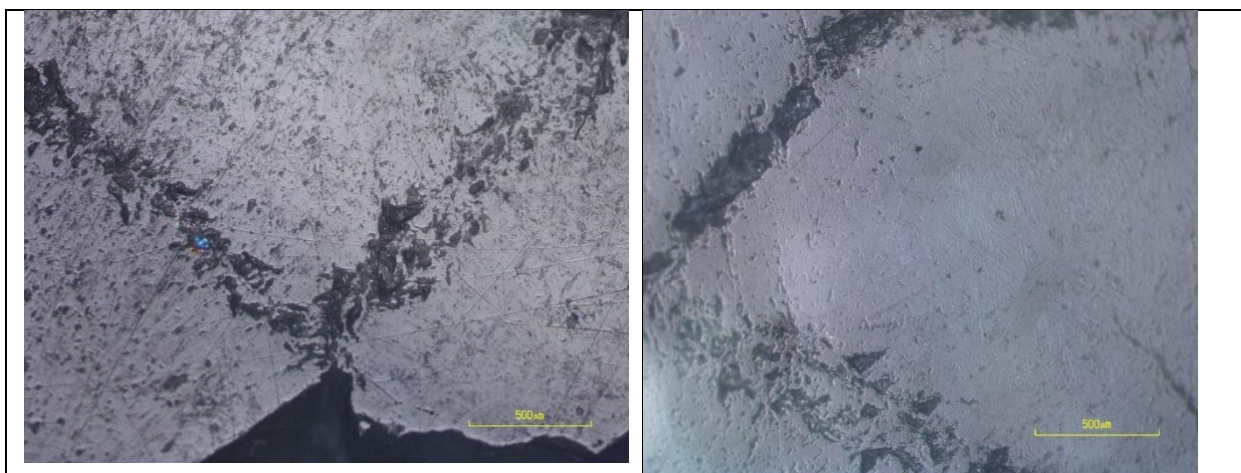


Рисунок III.2-5 (а, б). Пример фотографий образцов в отраженном свете.

После подготовки образцов была проведена серия исследований.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры были получены с помощью конфокального рамановского микроскопа JY Horiba XPlora Jobin, оснащенного оптическим микроскопом Olympus BX41 на кафедре петрологии и вулканологии (геологический факультет, Московский государственный университет им. Ломоносова), дифракционной решеткой с 1800 канавками/мм и детектором с охлаждением Пельтье (рабочая температура -51С). Спектры Рамана были собраны в диапазоне 100-1800 см⁻¹. В качестве источника возбуждения использовался лазерный луч (532 нм длина) с энергией около 12 мВт. Полученные спектры указаны на рис. III.2-6 и рис. III.2-7.

Результаты данного анализа не указали на наличие новой фазы на границе двойникования. Вероятно, это связано с тем, что граница двойникования - это своего рода двумерный кристалл, попасть в который лазером крайне непросто. Также предполагается, что на результат исследования повлияла плохая полировка образцов, в дальнейшем планируется улучшение полировки и повторение данного анализа.

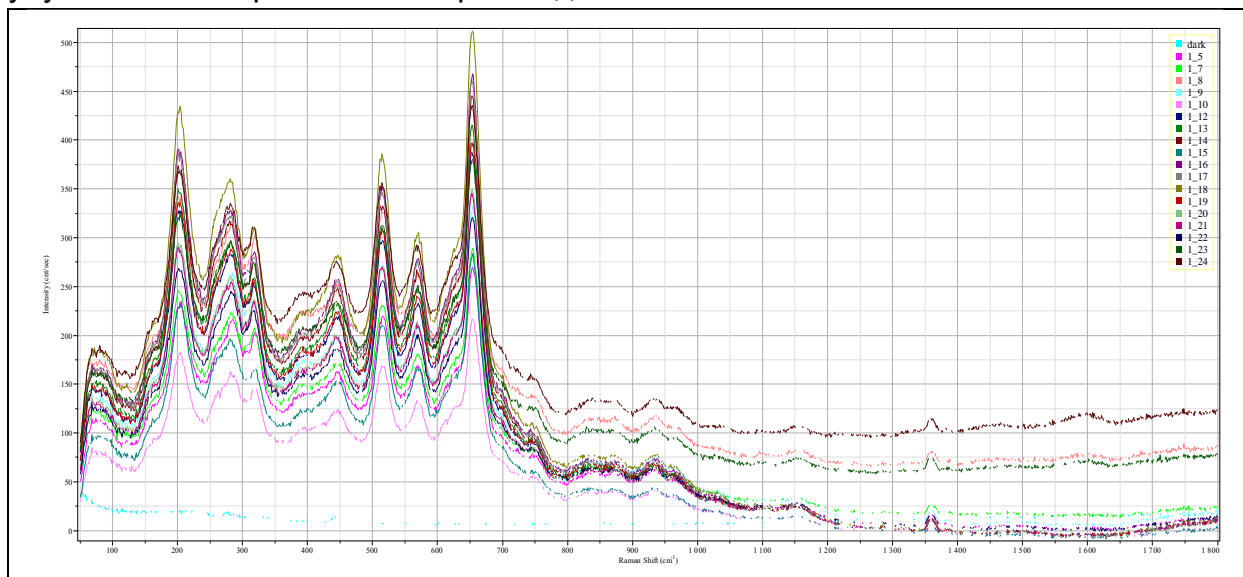


Рисунок III.2-6. Спектр образца из Роджерли.

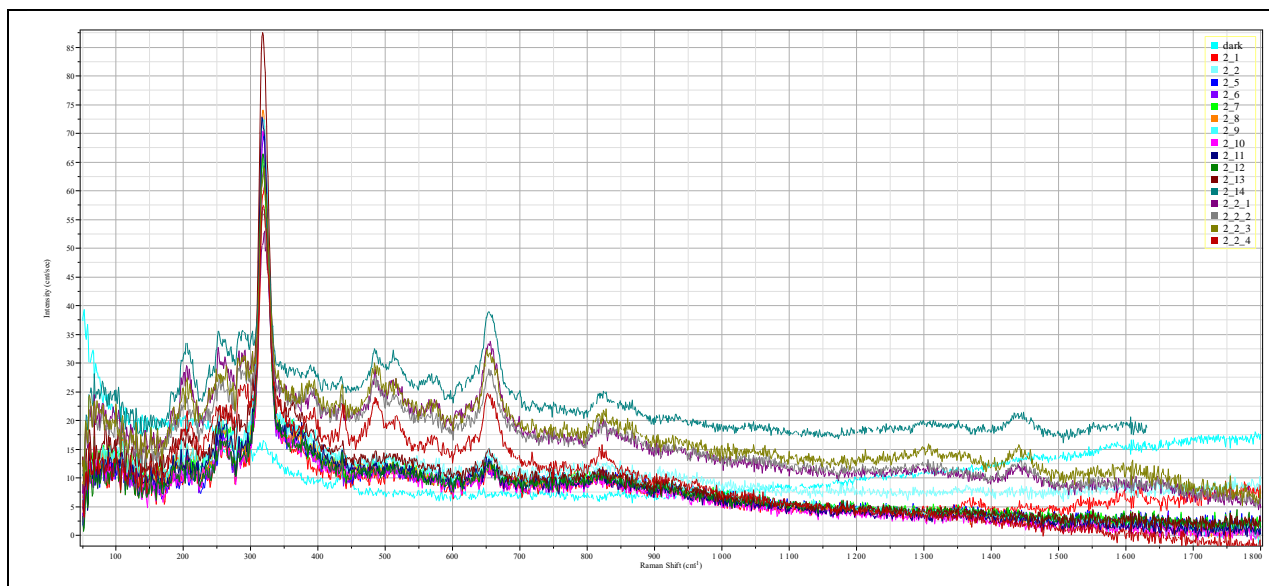


Рисунок III.2-7. Спектр образца из Клички.

Дифракция отраженных электронов

Исследование проводилось на аппарате OXFORD INSTRUMENTS. В результате данного исследования не была получена картина с линиями Кикучи, причиной этому послужила недостаточно хорошая полировка образцов и специфические особенности самого флюорита.

Электронно-зондовый микроанализ

Данный анализ проводился на том же аппарате OXFORD INSTRUMENTS. Исследование не выявило наличия каких-либо химических элементов кроме Ca, F, C и O. Вероятно, это также связано с недостаточной чувствительности метода, которая не может зафиксировать двумерный кристалл.

Рентгено-флуоресцентный анализ

По результатам данного исследования все наши образцы представляют собой чистый CaF_2 . В одном из образцов также была зафиксирована примесь FeS_2 . Полученные спектры изображены на рис. III.2-8.

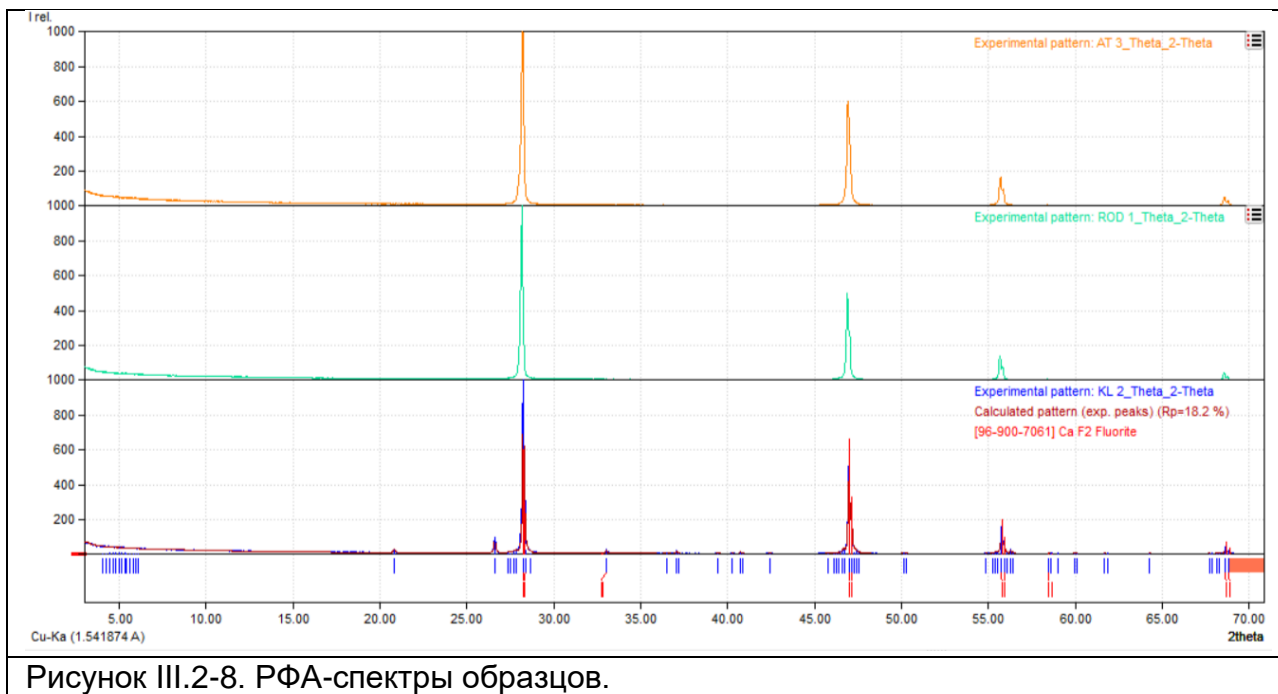


Рисунок III.2-8. РФА-спектры образцов.

Катодолюминесценция

Благодаря данному анализу удалось увидеть зональность, симметрично отражающуюся относительно границы двойникования (рис. III.2-9). На одном из образцов было обнаружено сияние двойникового шва (рис. III.2-10). Это говорит о концентрации на нём люминесцирующих элементов. В последующих исследованиях после более тщательной полировки планируется повторить химический анализ на данном образце.

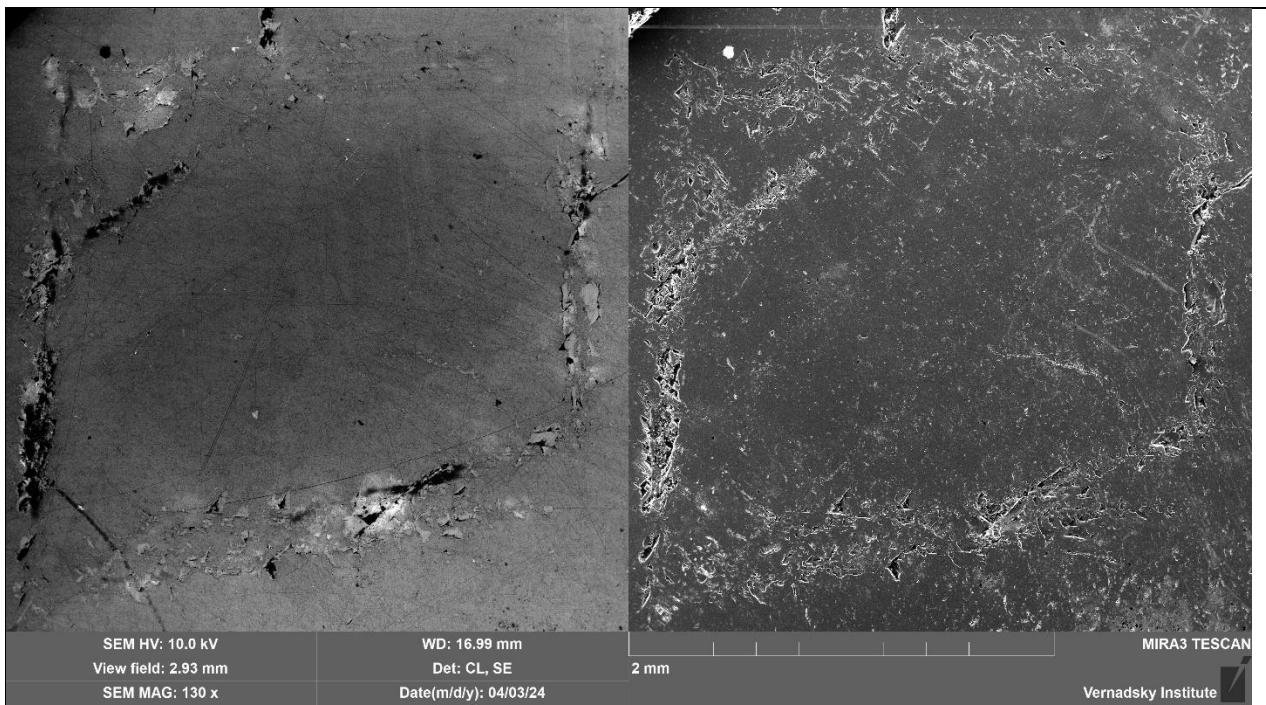


Рисунок III.2-9. Зональность, отраженная по границе (111)

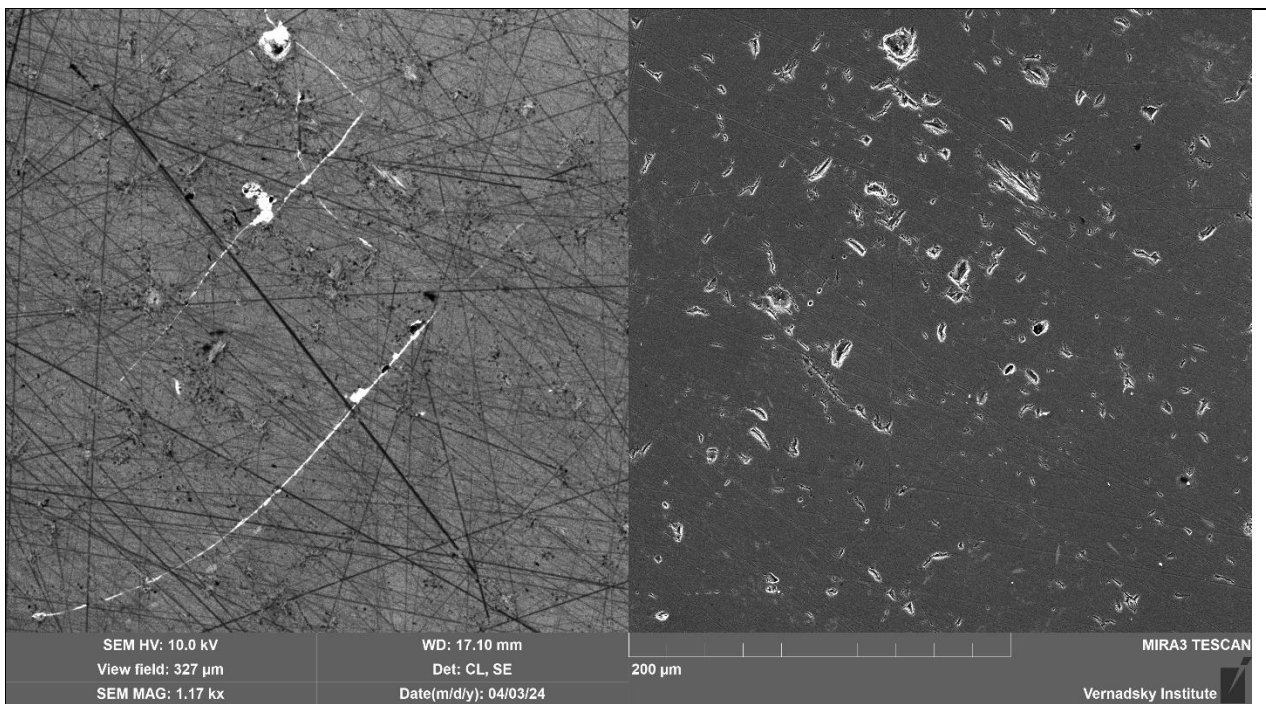


Рисунок III.2-10. Люминесценция, предположительно на двойниковой границе.

Благодарности

Выражаю благодарность к. г.-м. н. В.О.Япаскурту, В.Д.Щербакову, Д.Д.Бадюкову, В.О.Давыдовой, к.х.н. Д.А. Ксенофонтову за неоценимую помощь в проведении инструментальных исследований. Также к.г.-м. н. М.С. Алфёровой за безвозмездно предоставленный для исследований образец. К.х.н. Волковой Е.А. - за постоянное внимание и руководство. К.г.-м. н. Шкурскому Борису Борисовичу и д.ф.-м.н. Оганову Артёму Ромаевичу за частые консультации, полезные советы и обсуждение отдельных деталей исследования.

Список литературы

1. Sobolev B. P. The Rare Earth Trifluorides: The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. – Institut d'Estudis Catalans, 2000.
2. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд-во «Наука», 1971 г., стр. 400.
3. Sulyanova E. A., Sobolev B. P. The universal defect cluster architecture of fluorite-type nanostructured crystals // CrystEngComm. – 2022. – Т. 24. – №. 20. – С. 3762-3769.
4. Fedorov P. Association of point defects in non-stoichiometric $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ fluorite-type solid solutions // Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia. – 1991. – С. 349-381.
5. Willis B.M.T. Structures of UO_2 , UO_{2+x} and U_4O_9 by neutron diffraction - J.Phys., 1964, t. 25, pp. 431-439.
6. P. Hohenberg and W. Kohn: Inhomogeneous electron gas. Physical Review B, 136(3B), B864-& (1964)
7. Kohn W. and Sham L. J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140(4A), 1133-& (1965)
8. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород, 2009, 64 с.
9. <https://www.vasp.at/wiki>
10. Laval J.P., Frit B. Defect structure of anion-excess fluorite-related $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ solid solutions- J. Solid State Chem., 1983, vol. 49, pp. 237-246.
11. Zalkin, A.; Templeton, D. H. Refinement of the trigonal structure of lanthanum trifluoride with neutron diffraction data Note: neutron data // Acta Crystallographica, Section B, 1985, 41, 91-93
12. Sulyanova E. A. and Sobolev. B. P. The universal defect cluster architecture of fluorite-type nanostructured crystals // CrystEngComm, 2022, 24, 3762–3769
13. Chernov S. V. and Gunser W., Solid State Ionics, 1991, 47(1), 67.
14. Shkurskiy B. B. About a possible relationship between the structure of twin boundaries and REE content in fluorite crystals // Proc. of 18-th European Cryst. Meeting, Bull. Czech. and Slovak Crystallogr. Assoc., 1998, p. 199.
15. Schlyter, K. On the crystal structure of fluorides of the tysonite LaF_3 type // Arkiv for Kemi, 1952, 5, 73-82 (а в тексте ссылки на него пока не видно)
16. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 184 с.
17. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. М.: Мир, 1975. 312 с.
18. Saswati Ganguly and Jurgen Horbach. The free energy of grain boundaries from atomistic computer simulation // Phys. Rev. E 98, 031301(R) 2018
19. Takehiko Hiraga, Ian M. Anderson & David L. Kohlstedt. Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth's mantle // Nature · March 2004
20. Warrington D. H. Special grain boundaries in random polycrystalline aggregates // Journal of Microscopy, Vol. 102, Pt 3, December 1974, pp. 301-308.
21. Randle V. The coincidence site lattice and the 'sigma enigma' // Materials Characterization 47 (2001) 411 – 416

22. Wolf. D. On the relationship between symmetrical tilt, twist, "special", and "favored" grain boundaries // *Journal de Physique Colloques*, 1985, 46 (C4), pp.C4- 197-C4-211
23. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия, —М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с
24. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Учебное пособие. – М.: Изд-во Московского университета, 2005. – 125 с.
25. Максимов С.К., Максимов К.С. структурирование упорядоченного твердого раствора $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{F}_z$ с тригональной решеткой на основе LaF_3 // *поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 2015*
26. Василькова Н. Н., Кукушкина О. А. Флюорит//*Типоморфизм минералов. Справочник. М //Недра. – 1989. – С. 492-501.*
27. Sobolev V. P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides: I. Nonstoichiometry in $\text{MF}_m\text{-RF}_n$ ($m < n \leq 4$) systems //*Crystallography Reports*. – 2012. – Т. 57. – С. 434-454.
28. Степанов И. В., Феофилов П. П. Рост кристаллов //Т. – 1957. – Т. 1. – С. 229-241.
29. Соболев Б. П. Нестехиометрия в неорганических фторидах. 3. Анионная нестехиометрия в MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) //Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – №. 5. – С. 705-714.
30. VESTA (K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).)
31. Федоров П. П., Соболев Б. П. Морфотропные переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов //Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – №. 2. – С. 315.
32. Sobolev V.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2001. 460 p. (www.books.google.ru/books/rare_earth_trifluorides);
33. Sobolev et al. V.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B. et al. // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 17. № 2. P. 201.)
34. (Соболев Б. П. Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия в трифторидах редкоземельных элементов (R) и системах $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$ //Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – №. 4. – С. 528-539.
35. Sobolev V. P., Sorokin N. I., Bolotina N. B. Nonstoichiometric Single Crystals $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ and $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{Rare Earth Elements}$) as Fluorine-Ionic Conductive Solid Electrolytes //*Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials*. – Elsevier, 2016. – С. 465-491.
36. Lucid A. K., Plunkett A. C., Watson G. W. Predicting the Structure of Grain Boundaries in Fluorite-Structured Materials //*Johnson Matthey Technology Review*. – 2019. – Т. 63. – №. 4. – С. 247-254.
37. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен: Пер. с англ. – Мир, 1975.
38. Bollmann W. *Crystal defects and crystalline interfaces*. – Springer Science & Business Media, 2012.
39. Priestler L., *Grain Boundaries: From Theory to Engineering*, Vol. 172 (Springer, 2013).

Приложение

POSCAR	INCAR	Примечания
CaF2_POSCAR.txt	EDIFF = 1e-04, ENCUT = 520, ISIF = 3, ISMEAR = 1, SIGMA = 0.10, KSPACING = 0.15	Fatal error
CaF2_expanded.txt		
LaF3_POSCAR.txt		
LaF3_expanded.txt		
CONTCAR от CaF2	EDIFFG = -1e-3, IBRION = 1, POTIM = 0.25, NSW = 100	Прекрасно сходится (расширенная сошлась чуть лучше по энергии)
CONTCAR от CaF2_expanded		
CONTCAR от LaF3		
CONTCAR от LaF3_expanded		
polytype_1_1_poscar.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Сошлось, энергии и остаточные силы выглядят хорошо.
polysome_1_1_poscar.txt		
CONTCAR от polytype_1_1	IBRION = 1, POTIM = 0.25	Сошлось лучше, чем после первого прогона, энергии и силы выглядят хорошо.
CONTCAR от polysome_1_1	IBRION = 1, POTIM = 0.25	
CONTCAR от polysome_experiment	IBRION = 2, POTIM = 0.02	сошелся
polytype_1_3_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 1, POTIM = 0.25	Считаем сошедшимися. Энергии соотносятся так, как нам нравится. Параметры решётки - ожидаемые.
polysome_1_3_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 1, POTIM = 0.25	
polysome_1_3_Modif_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02	хорошие, но силы большеваты
contcar polysome_1_3_Modif_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Сошёлся
contcar polysome_1_3_Modif_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Силы начали увеличиваться
polytype_1_5_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 1, POTIM = 0.25	Считаем сошедшимися. Энергии соотносятся так, как нам нравится. Параметры решётки - ожидаемые.
polysome_1_5_Modif.POSCAR.txt		
CONTCAR от polytype_1_5_Modif	IBRION = 2, POTIM = 0.02	сошёлся
CONTCAR от polysome_1_5_Modif		сошёлся
polytype_1_7_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Выглядит очень прилично.

polysome_1_7_Modif.POSCAR.txt		
CONTCAR от polytype_1_7_Modif_1	IBRION = 1, POTIM = 0.25	Силы не идеальные, но годится. Считаем сошедшимся.
CONTCAR от polysome_1_7_modif_1		
CONTCAR от polytype_1_7_Modif_1	IBRION = 2, POTIM = 0.02	сошёлся
CONTCAR от polysome_1_7_modif_1		сошёлся
polytype_1_7_Modif_New.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	оба хорошие, но силы надо поменьше
polysome_1_7_Modif_New.txt		
CONTCAR polytype_1_7_Modif_New	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Неплохо, но силы стали хуже
CONTCAR polysome_1_7_Modif_New		Неплохо, но силы бы поменьше
CONTCARCONTCAR polytype_1_7_Modif_New	IBRION = 2, POTIM = 0.02	начались флуктуации, дальше не запускаем
CONTCAR polysome_1_7_Modif_New		хороший, но силы бы поменьше
CONTCAR CONTCAR CONTCAR polysome_1_7_Modif_New	IBRION = 2, POTIM = 0.02	
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 1, POTIM = 0.25	С энергиями не порядок - огромные и положительные.
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt		
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Fatal error, но энергия отрицательная. Параметры решётки в рамках допустимого.
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt		
CONTCAR от polytype_1_9_modif_1	IBRION = 1, POTIM = 0.25	ERROR FEXCP: supplied Exchange-correlation table is too small, maximal index : 4545 ----- электронная система не самосогласовывается.

CONTCAR от polytype_1_9_modif_1	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Fatal error, но в целом хороший. Энергия по абсолютной величине немного повысилась на последнем прогоне.
CONTCAR от polysome_1_9_Modif_1	IBRION = 1, POTIM = 0.25	LAPACK: Routine ZPOTRF failed! INFO:1 KPOINT:1 SPIN:1 ----- Не сошёлся
CONTCAR от polysome_1_9_Modif_2	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Разнесло, энергия ужасная, параметры тоже странные. Силы на некоторых атомах огромные.
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01	Всё более или менее в порядке, и по энергии, и по параметрам, и с силами немного лучше, чем у полисома.
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01	Неплохо, но не идеально. Разумные значения энергии и параметров решётки. Но силы великоваты, до 18 целых.
CONTCAR от polytype_1_9_Modif (с AMIN)	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01	Разнесло, релаксация не достигнута
CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с AMIN)	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01	Релаксация не достигнута
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6	Не разнесло. Зашёл совсем не в те значения энергий.
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt		Не разнесло. Энергия правдоподобная, но не той точности, что нам требуется.
CONTCAR от polytype_1_9_Modif (с NELMDL)	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6	Огромные энергии, силы сильно превышают желаемые значения, стало хуже.
CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с NELMDL)		
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Результаты неплохие, никого не разнесло, значения энергий вполне разумные и соотносятся так, как мы хотим. Но по силам
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt		

		видно, что процедуры не сошлись.
CONTCAR от polytype_1_9_Modif (с KPOINTS)	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Почти сошлись, параметры и энергии вполне разумные. Максимальные силы великоваты, но не огромные.
CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с KPOINTS)		
polytype_1_9_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Не сошлись, энергии сильно разнесло.
polysome_1_9_Modif.POSCAR.txt		
CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_9_Modif (с KPOINTS)	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Стал хуже после нового прогона. Сильно разнесло.
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с KPOINTS)		Долго считался, отменили
CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_9_Modif (с KPOINTS)	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Считаем сошедшимся. (но запустили ещё)
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с KPOINTS)		Условно сошёлся.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_9_Modif (с KPOINTS)	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Считаем сошедшимся. (но запустили ещё)
CONTCAR от сошедшегося polytype_1_9	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия хорошая, силы отличные. Параметр С немного увеличился.
CONTCAR от сошедшегося polytype_1_9	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия ужасная, силы огромные. Стало только хуже.

CONTCAR от сошедшегося polytype_1_9 (второй раз)	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	В целом неплохо, силы большеваты
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия хорошая, силы и параметр C в норме, но лучше не стало
	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло
CONTCAR от сошедшегося polysome_1_9	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия улучшилась, силы в целом хорошие, но парочка выбивается. Параметр C не изменился.
CONTCAR от сошедшегося polysome_1_9	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия ужасная, силы огромные. Стало только хуже.
CONTCAR от сошедшегося polysome_1_9 (второй раз)	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Отлично сошёл, самое то для аппроксимации
ещё раз polysome_1_9 (A59)	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	хорошие, но силы большеваты
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	начались флуктуации, сила подросла

	IBRION = 1, POTIM = 0.25, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло
polytype_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	хорошие, но силы большеваты
polysome_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	хорошие, но силы большеваты
Contcar от polytype_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	неплохой, но силы бы поменьше
Contcar от polysome_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	неплохой, но силы бы поменьше
Contcar Contcar от polysome_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	
Contcar от Contcar от polytype_1_9_new	IBRION = 2, POTIM = 0.02, AMIN = 0.01, AMIX = 0.01, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло, остановимся на предыдущем прогоне
polytype_1_11_Modified	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Не разнесло. Силы великоваты.

polysome_1_11_Mod.POSCAR.txt		Энергия очень далека от истины. Силы большие.
polytype_1_11_Modified		Силы очень большие. Энергия тоже.
polysome_1_11_Mod.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Силы большие. Энергия тоже.
CONTCAR от polytype_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Силы большие. Энергия тоже.
CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_12		Силы большие. Энергия в норме.
CONTCAR от polytype_1_11_KPOINTS_24	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Энергия далека от истины, силы большие, но не сильно. Параметр С не изменился.
CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_24		Силы большие. Энергия тоже.
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_24	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Лучше, чем раньше, но энергия всё равно не подходит, и силы тоже.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_24	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	отменён
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_24	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Энергия большая, силы большие.
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие.
CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Сошёлся
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	хорошие, но силы большеваты
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	хорошие, но силы большеваты
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Считается (011)
	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Разнесло

CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_11_KPOINTS_24	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Не сошелся, энергии и силы большие, параметр С не изменился
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Сошелся
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_11_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	В целом неплохо, силы можно уменьшить
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	В целом неплохо, силы можно уменьшить
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	стал лучше, но силы большие
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	
	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разошёлся
polytype_1_13_Modified	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия в норме, силы неплохие, параметр С не изменился.
polysome_(1)_13_Modified		Энергия большая, силы большие.
polytype_1_13_Modified	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 24	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
polysome_(1)_13_Modified		Энергии неправдоподобные, силы большие. Параметр С сжало.
CONTCAR от polytype_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Не сошелся, энергии и силы большие, параметр С не изменился

CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Считаем сошедшимся. После дополнительных прогонов лучше не стало.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	после доп. Прогонов разнесло (кроме того что без нелмдл)
	IBRION = 2, POTIM = 0.02, KPOINT - 12 (без НЕЛМДЛ)	примерно такой же как сошедшийся, может чуть хуже
	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	отмена
CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_24	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Не сошелся, энергии и силы большие, параметр С не изменился
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_24		Энергия плохая, силы тоже, параметр С не изменился
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_24		Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_24		Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился. Закрыли вопрос с 24-м.
CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия стала хуже. Силы тоже
polysome_1_13_Modified_NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	
CONTCAR от polysome_1_13_Modified_NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_13_Modified_NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло
polysome_1_13_Modified_NEW_NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	

CONTCAR polysome_1_13_Modified_NEW_NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	считается (981)
polytype_1_15.POSCAR	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
polysome_1_15.POSCAR	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия хорошая, силы отличные. Параметр С немного уменьшился.
CONTCAR от polysome_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия большая, силы большие. Параметр С не изменился.
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия стала хуже. Силы тоже
CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	
CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнес
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	энергия хорошая, силы надо уменьшить
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло, оставляем предыдущий
CONTCAR от CONTCAR от CONTCAR от polytype_1_15_KPOINTS_12	IBRION = 1, POTIM = 0.25, NELMDL = 6, KPOINT - 12	разнесло
polysome_1_15.POSCAR NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	норм
CONTCAR от polysome_1_15.POSCAR NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Энергия плохая, силы большие, параметр С не изменился
CONTCAR от CONTCAR от polysome_1_15.POSCAR NEW	IBRION = 2, POTIM = 0.02, NELMDL = 6, KPOINT - 12	Считается (962)
polytype_1_19_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Силы большие, не подходит

polysome_1_19_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	ERROR FEXCP: supplied Exchange-correletion table is too small, maximal index : 4718 ----- электронная система не самосогласовывается.
polytype_1_19_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	Энергия большая, силы большие. Параметр C не изменился.
polysome_1_19_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	была допущена ошибка при запуске
CONTCAR polytype_1_19_Modif.POSCAR.txt	IBRION = 2, POTIM = 0.02	ужасная энергия, очень большая сила. Что-то не так
polysome_1_19_Modif.POSCAR.txt с исправленной ошибкой	IBRION = 2, POTIM = 0.02	считается (143)