



ODSS **(Ordered-Disordered-Solid-Solution)** **Ver.1. - gistogramma**

Программа создания гистограмм распределения различных типов
связей в сверхячееках

Р.З.Деянов, Н.Н.Еремин, В.С.Урусов
urusov@geol.msu.ru

© Кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета
Московского Государственного Университета
© Р.З.Деянов, Н.Н.Ерёмин, В.С.Урусов

Москва, 2006-2007.

Содержание

| | |
|------------------------------|----|
| 1. Постановка задачи | 3 |
| 2. Ввод информации для счета | 4 |
| 3. Вывод информации | 5 |
| 4. Пример расчетов | 9 |
| 5. Текст программы | 12 |

1. Постановка задачи

Как хорошо известно, реальный кристалл всегда представляет собой изоморфную смесь разнообразных химических элементов в кристаллографических эквивалентных атомных позициях. В связи с этим, строгая периодичность в расположении атомов нарушается и реальный кристалл уже не является с математической точки зрения трехмерной решеткой. В 1958 г. А.В.Шубников, сказал, что:

«Принадлежность их (*алюмоаммиачных и хром-калиевых квасцов*) к кубической сингонии ... точно устанавливается обычными методами: по фигурам травления, по оптическим, тепловым, механическим и другим физическим свойствам. Гониометрически даже устанавливается отношение $a:b:c - 1:1:1$, и все-таки эти кристаллы вовсе не имеют никаких определенных периодов идентичности по a, b, c , поскольку ионы Al и Cr, а также ионы K и NH₄ распределены в кристаллах статистически равномерно по узлам решетки (непереносной), отчего сами эти узлы становятся неэквивалентными друг другу (несовместимыми друг с другом операциями симметрии). *С ортодоксальной точки зрения, такие решетки не являются решетками и такие кристаллы не являются кристаллами, поскольку они не имеют решетчатого строения*»

При компьютерном моделировании разупорядоченных твердых растворов замещения методом атом-атомных потенциалов полезно выбирать сверхячейку с пр. гр. $P1$. Снятие нетрансляционной симметрии обусловлено реальной структурой твердого раствора, допускающего атомные смещения и искажение параметров ячейки. Отметим, что основным преимуществом на сегодняшний момент атомистического моделирования перед расчетами структуры и свойств твердых растворов методами квантовой механики (*ab initio*) является возможность не ограничиваться слишком маленькой сверхячейкой. Это позволяет, в принципе, правильно передать локальную структуру и свойства твердого раствора.

Программа Gistogramma позволяет провести анализ конечного атомного расположения внутри большой по размерам сверхячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций.

Эти результаты анализов локальной структуры могут быть использованы для интерпретации сложных экспериментальных спектров, несущих информацию о ближнем порядке таких твердых растворов (ИК-, ЯГР-, ЭПР-, ЯМР-спектров изоморфных смесей, стекол и т.д. Она может оказаться полезным и для анализа спектров EXAFS и XANES,

которые с трудом поддаются интерпретации без привлечения модельных представлений о локальной структуре многокомпонентных систем.

Программа Gistogramma опробовалась в следующих публикациях:

1. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Леоненко Е. В. Ерёмин Н.Н. Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств и стабильности твердого раствора галит NaCl - сильвин KCl. Вестник Московского университета. Сер. 4 (Геология) №2 стр. 58-63, 2007.
2. Ерёмин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С. «Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности бинарных оксидных твердых растворов замещения системы корунд-эсколаит-гематит». Кристаллография, 2007, в печати

2. Ввод информации для счета

Для запуска программы необходимо создать файл с названием input, содержащий входную информацию задачи. В файле содержится структурная информация (параметры ячейки и координаты атомов), получаемая после минимизации энергии сверхячейки по программе GULP (либо подобной ей).

Пример файла задания входной информации input.

(ячейка 4*4*1 структурного типа корунда 192 катиона и 288 кислорода, в катионной подрешетке- 96 атомов Cr и 96 атомов Al, распределенных по позициям с помощью программы **BINAR**. Конечные структурные параметры получены после минимизации энергии по программе **GULP**/

```
19.405694 19.408378 13.298616 89.997542 89.998295 120.000145 - a,b,c,alpha,beta,gamma
Al - катион А
Cr - катион В
O - анион
1.7 2.15 - расстояния A(B)-O от 1.7 до 2.15
2.6 3.8 - расстояния A(B)-A(B) от 2.6 до 3.8
2. 3.1 - расстояния O - O от 2. до 3.
0.01 - шаг кармашка гистограммы
480 - кол-во атомов
Al1 с 0.000000 0.000000 0.352200 0.000000
Cr2 с 0.999273 0.999728 0.646215 0.000000
Al3 с 0.998576 0.997933 0.150095 0.000000
Cr4 с 0.997871 0.997981 0.853647 0.000000
Cr11 с 0.081646 0.165338 0.022158 0.000000
Al12 с 0.080839 0.163812 0.315515 0.000000
```

разрыв

```
O478 c 0.839664 0.833737 0.085957 0.000000
O479 c 0.917001 0.760302 0.087165 0.000000
O480 c 0.993127 0.910158 0.085681 0.000000
```

Формат задания координат: до 10 знаков после запятой.
Координаты даются относительно векторов ячейки **a,b,c**,

3. Вывод информации

В результате работы программы создаются несколько файлов, в данном случае с названиями:

- файл с названием O, содержащий выборку по координатам анионов;
- файл с названием Al содержащий выборку по координатам катионов сорта A;
- файл с названием Cr содержащий выборку по координатам катионов сорта B;
- файлы с названиями «A-A», «A-B», «B-B» и «O-O», содержащие информацию о связях катион-катион и анион-анион во второй координационной сфере соответствующих пар атомов в сверхячейке (с учетом краевых трансляций);
- файлы с названиями «A-O» и «B-O», содержащие информацию о связях катион-анион в первой координационной сфере соответствующих пар атомов в сверхячейке (с учетом краевых трансляций);
- файл с названием output содержащий контрольную информацию.

Файл output .

19.405693 19.408379 13.298616 89.997543 89.998299 120.000145 - a,b,c,alpha,beta,gamma

Al - катион A

Cr - катион B

O - анион

1.70 2.15 - расстояния A(B)-O от 1.7 до 2.15

2.60 3.80 - расстояния A(B)-A(B) от 2.6 до 3.8

2.00 3.10 - расстояния O - O от 2. до 3.

0.010 - шаг кармашка гистограммы

480 - кол-во атомов

Контроль данных:

96 - кол-во катиона Al

96 - кол-во катиона Cr

288 - кол-во аниона O

480 - k1+k2+k3

```
Al1 0.0000000E+00 0.0000000E+00 0.3522000
Al474 0.9161800 0.8337560 0.1885450
Cr2 0.9992730 0.9997280 0.6462150
Cr473 0.9173990 0.8342230 0.4800870
O5 7.5078003E-02 0.9986200 0.2519040
O480 0.9931270 0.9101580 8.5680999E-02
```

Всего расстояний в гистограммах катион-катион = 1894
 Всего расстояний в гистограммах катион-анион = 1152
 Всего расстояний в гистограммах анион-анион = 3456

Файл AI-AI (фрагмент)

Гистограмма для катионов: AI - AI

Всего катионов - 96

Атомы, расстояние между которыми, попадают в заданный интервал: 2.60 3.80

no. name X Y Z R

_____ Окружение для AI1 0.000000 0.000000 0.352200 _____

1 #AI3 -0.001424 -0.002067 0.150095 R= 2.688 (# - атом полученный в результате трансляционных переносов)

2 AI12 0.080839 0.163812 0.315515 R= 2.796

3 AI14 0.081536 0.167524 0.519248 R= 3.587

4 AI23 0.162682 0.080547 0.479466 R= 3.216

5 AI24 0.162999 0.080423 0.189117 R= 3.494

6 #AI113 -0.083738 0.082301 0.480710 R= 3.272

7 #AI114 -0.082797 0.082636 0.188309 R= 3.533

8 #AI372 0.082508 -0.082968 0.315519 R= 2.824

9 #AI374 0.084313 -0.083319 0.518350 R= 3.580

10 #AI462 -0.166123 -0.083319 0.313200 R= 2.840

11 #AI474 -0.083820 -0.166244 0.188545 R= 3.542

_____ Окружение для AI3 0.998576 0.997933 0.150095 _____

1 #AI1 1.000000 1.000000 0.352200 R= 2.688

2 #AI12 1.080839 1.163812 0.315515 R= 3.552

3 #AI24 1.162999 1.080423 0.189117 R= 2.812

4 #AI114 0.917203 1.082636 0.188309 R= 2.837

5 #AI371 1.081843 0.915217 0.021956 R= 3.269

6 #AI372 1.082508 0.917032 0.315519 R= 3.538

7 AI461 0.834606 0.915777 0.020155 R= 3.253

8 AI462 0.833877 0.916681 0.313200 R= 3.517

9 #AI472 0.916919 0.833564 -0.015334 R= 3.532

10 AI474 0.916180 0.833756 0.188545 R= 2.806

разрыв

Гистограмма : no. варианты частоты

| | | |
|----|-------|----|
| 1 | 2.600 | 0 |
| 2 | 2.610 | 0 |
| 3 | 2.620 | 0 |
| 4 | 2.630 | 0 |
| 5 | 2.640 | 0 |
| 6 | 2.650 | 0 |
| 7 | 2.660 | 0 |
| 8 | 2.670 | 0 |
| 9 | 2.680 | 4 |
| 10 | 2.690 | 10 |
| 11 | 2.700 | 16 |
| 12 | 2.710 | 12 |
| 13 | 2.720 | 0 |
| 14 | 2.730 | 2 |

| | | |
|----|-------|----|
| 15 | 2.740 | 0 |
| 16 | 2.750 | 0 |
| 17 | 2.760 | 0 |
| 18 | 2.770 | 0 |
| 19 | 2.780 | 8 |
| 20 | 2.790 | 4 |
| 21 | 2.800 | 16 |
| 22 | 2.810 | 22 |
| 23 | 2.820 | 26 |
| 24 | 2.830 | 38 |
| 25 | 2.840 | 22 |
| 26 | 2.850 | 8 |
| 27 | 2.860 | 8 |
| 28 | 2.870 | 4 |
| 29 | 2.880 | 0 |
| 30 | 2.890 | 0 |
| 31 | 2.900 | 0 |
| 32 | 2.910 | 0 |
| 33 | 2.920 | 0 |
| 34 | 2.930 | 0 |
| 35 | 2.940 | 0 |
| 36 | 2.950 | 0 |
| 37 | 2.960 | 0 |
| 38 | 2.970 | 0 |
| 39 | 2.980 | 0 |
| 40 | 2.990 | 0 |
| 41 | 3.000 | 0 |
| 42 | 3.010 | 0 |
| 43 | 3.020 | 0 |
| 44 | 3.030 | 0 |
| 45 | 3.040 | 0 |
| 46 | 3.050 | 0 |
| 47 | 3.060 | 0 |
| 48 | 3.070 | 0 |
| 49 | 3.080 | 0 |
| 50 | 3.090 | 0 |
| 51 | 3.100 | 0 |
| 52 | 3.110 | 0 |
| 53 | 3.120 | 0 |
| 54 | 3.130 | 0 |
| 55 | 3.140 | 0 |
| 56 | 3.150 | 0 |
| 57 | 3.160 | 0 |
| 58 | 3.170 | 0 |
| 59 | 3.180 | 0 |
| 60 | 3.190 | 0 |
| 61 | 3.200 | 2 |
| 62 | 3.210 | 6 |
| 63 | 3.220 | 6 |
| 64 | 3.230 | 16 |
| 65 | 3.240 | 16 |
| 66 | 3.250 | 26 |
| 67 | 3.260 | 36 |
| 68 | 3.270 | 18 |
| 69 | 3.280 | 14 |
| 70 | 3.290 | 2 |
| 71 | 3.300 | 2 |
| 72 | 3.310 | 2 |
| 73 | 3.320 | 0 |
| 74 | 3.330 | 0 |
| 75 | 3.340 | 0 |
| 76 | 3.350 | 0 |
| 77 | 3.360 | 0 |

| | | |
|-----|-------|----|
| 78 | 3.370 | 0 |
| 79 | 3.380 | 0 |
| 80 | 3.390 | 0 |
| 81 | 3.400 | 0 |
| 82 | 3.410 | 0 |
| 83 | 3.420 | 0 |
| 84 | 3.430 | 0 |
| 85 | 3.440 | 0 |
| 86 | 3.450 | 0 |
| 87 | 3.460 | 0 |
| 88 | 3.470 | 0 |
| 89 | 3.480 | 0 |
| 90 | 3.490 | 4 |
| 91 | 3.500 | 4 |
| 92 | 3.510 | 12 |
| 93 | 3.520 | 20 |
| 94 | 3.530 | 28 |
| 95 | 3.540 | 28 |
| 96 | 3.550 | 28 |
| 97 | 3.560 | 30 |
| 98 | 3.570 | 38 |
| 99 | 3.580 | 40 |
| 100 | 3.590 | 24 |
| 101 | 3.600 | 16 |
| 102 | 3.610 | 14 |
| 103 | 3.620 | 8 |
| 104 | 3.630 | 4 |
| 105 | 3.640 | 2 |
| 106 | 3.650 | 0 |
| 107 | 3.660 | 0 |
| 108 | 3.670 | 0 |
| 109 | 3.680 | 0 |
| 110 | 3.690 | 0 |
| 111 | 3.700 | 0 |
| 112 | 3.710 | 0 |
| 113 | 3.720 | 0 |
| 114 | 3.730 | 0 |
| 115 | 3.740 | 0 |
| 116 | 3.750 | 0 |
| 117 | 3.760 | 0 |
| 118 | 3.770 | 0 |
| 119 | 3.780 | 0 |
| 120 | 3.790 | 0 |

Bcero = 646

4. Пример расчетов

Локальная структура системы $Me^1Me^2O_3$, где $Me - Al, Cr, Fe$
Состав 1:1, 4-4-1 ячейка замена 96 из 192 атомов)

(Из работы :Ерёмин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С. «Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности бинарных оксидных твердых растворов замещения системы корунд-эсколаит-гематит». Кристаллография , 2007, в печати)

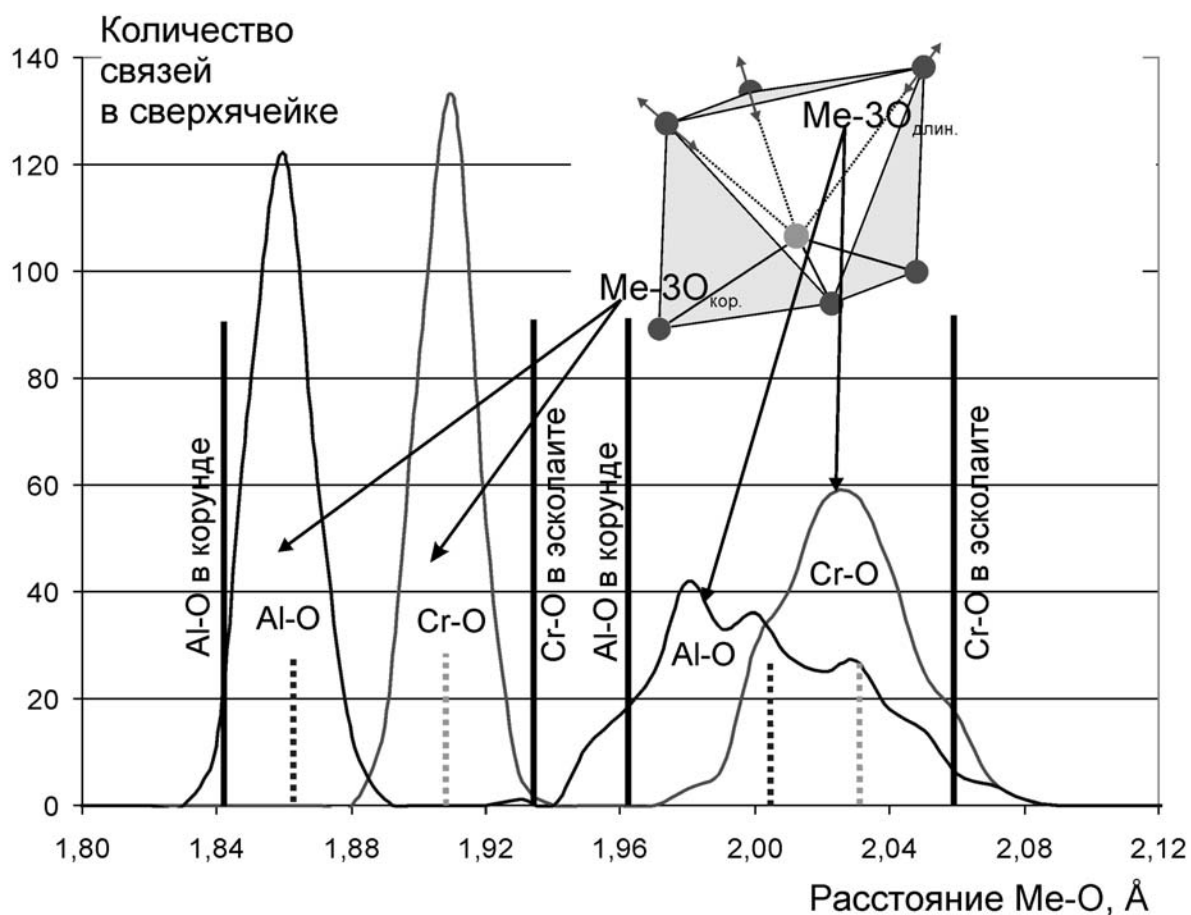


Рис. 1 Частотное распределение связей типа Me-O в твердом растворе корунд-эсколаит. Средние положения пиков Al-O и Cr-O в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах — сплошными линиями.

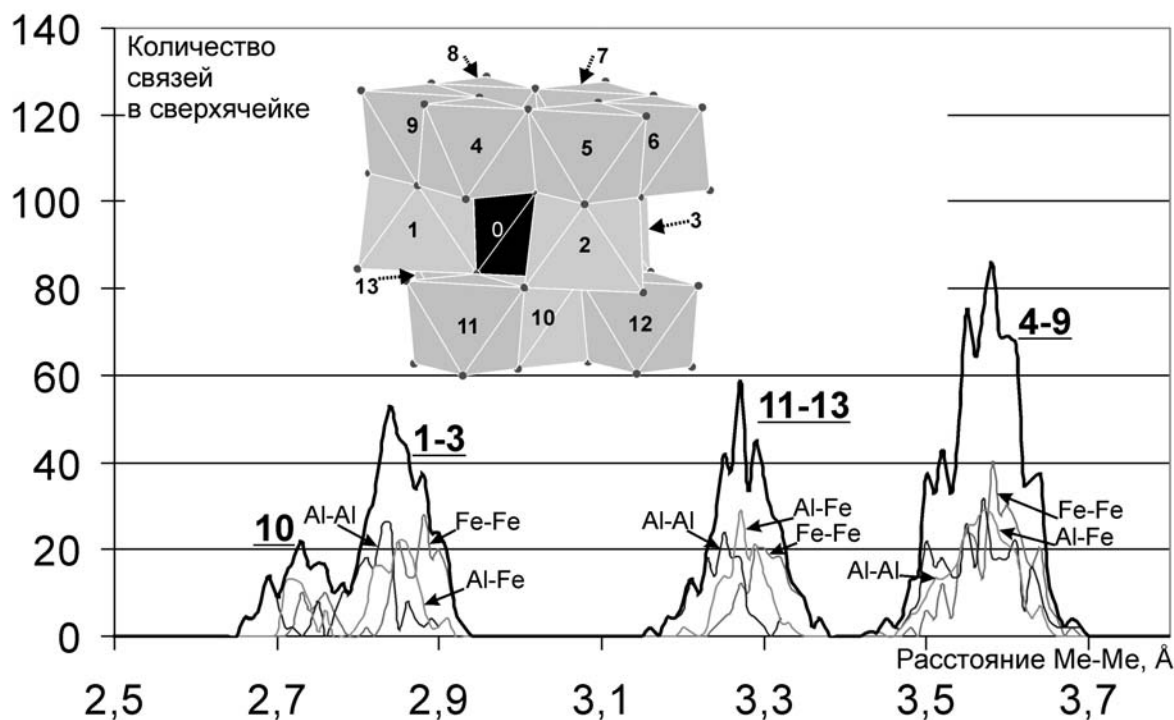


Рис. 2. Гистограмма распределения межатомных расстояний Me-Me в твердом растворе корунд-гематит. На врезке к рисунку дана полиэдрическая модель окружения центрального октаэдра MeO_6 , выделенного черным цветом, тринадцатью ближайшими соседними октаэдрами. Все 14 октаэдров пронумерованы цифрами от «0» (центральный катион) до «13». Распределение Me-Me расстояний представляют собой 4 размытых пика. Вклад от расстояний «10» (центральный атом 0 – атом 10; 1/13 общей площади пиков) является самым коротким. Далее идут расстояния «1-3» (3/13 общей площади); затем «11-13» (также 3/13). Самыми дальними расстояниями являются связи с атомами «4-9» (6/13 общей площади). Во всех случаях происходит удлинение межатомных расстояний Me-Me вокруг более мелкого катиона и укорочение межатомных расстояний вокруг более крупного катиона в твердом растворе по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах

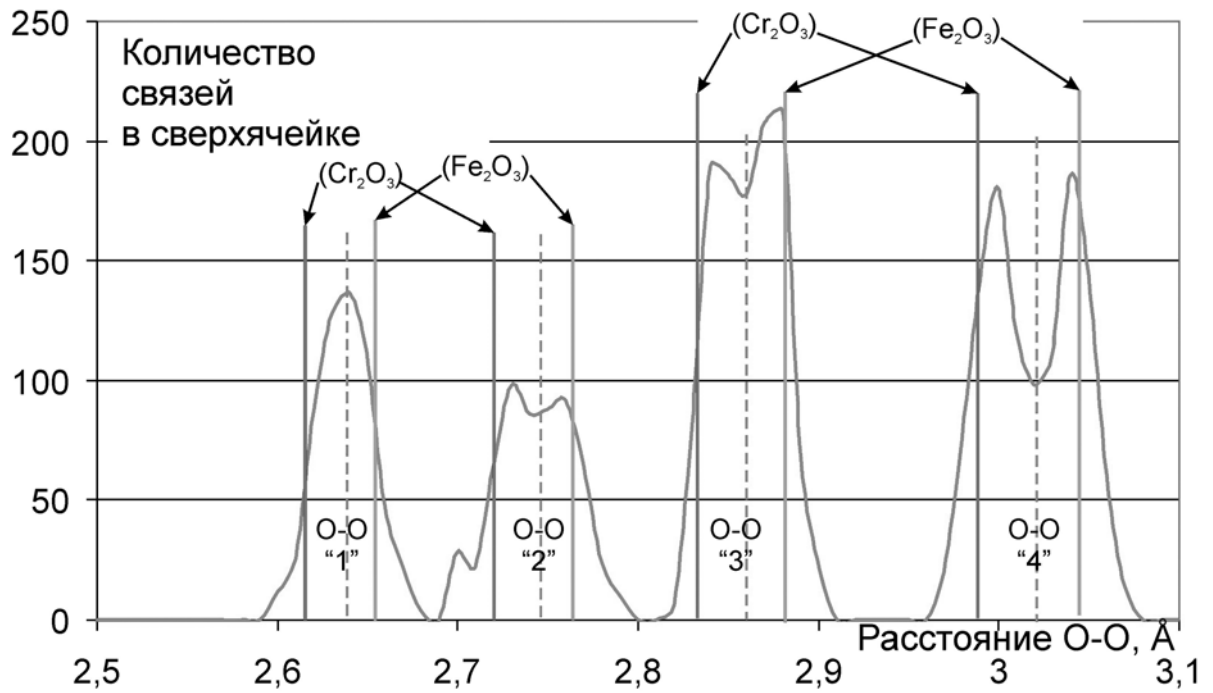


Рис. 3. Диаграмма распределения связей O-O в твердом растворе гематит-эсколаит. Средние расстояния пиков в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах – сплошными линиями. Частотные диаграммы межатомных расстояний кислород-кислород представляют собой наложение 8 пиков (по 4 различных расстояния кислород-кислород в октаэдре для каждого компонента твердого раствора, обозначенных на рис. цифрами «1», «2», «3» и «4»)

5. Текст программы