



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

Программа анализа релаксации атомов в бинарном твердом  
растворе

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, 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

Оценка подвижности конкретного атома внутри сверхячейки является достаточно сложной и неопределенной задачей, так как при расчете меняются не только атомные координаты, но и сами параметры и формально выбранная точка начала координат не дает никакой информации и величине смещений атомов из их регулярных позиций. Очевидно, что при искажениях ячейки в целом, точки с большими координатами в долях ячейки будут менять координаты сильнее, чем точки приближенные к началу координат

В связи с этим в настоящей работе вводится величина «подвижность атома»  $\omega$ . В качестве исходных данных для расчета выступают исходный и конечный атомные массивы (координаты атомов и параметры ячейки в пространственной группе  $P1$ ). Каждый атом помещается в геометрический центр сверхячейки и совмещается со своим исходным образом.

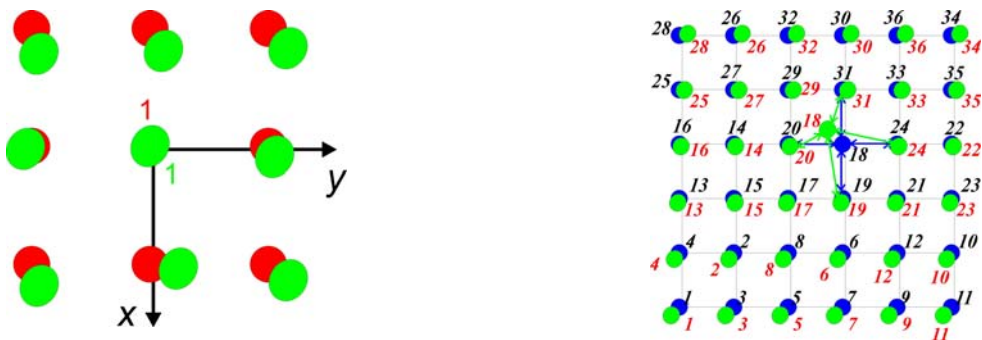


Рис 1 а) – выбор начала координат для каждого атома; б) нахождение наиболее подвижных атомов (зеленые атомы – конечная конфигурация).

После этого рассчитывается для каждой пары атомов ( $i=1$ )  $1-j$  начальное и конечное расстояние  $R_{1-j}$  и  $R'_{1-j}$  и разность этих величин  $R_{1-j} - R'_{1-j}$

Для каждого атома (например, для атома 1) определяется величина  $\omega_1 = \sum_{j=1,n} (R_{1-j} - R'_{1-j})^2 / n$ , где  $n$  – число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине чем сверхячейка, внутри которой анализируются атомные смещения).

Как видно из рисунка 1б наибольшими значениями  $\omega$  будут характеризоваться атомы с максимальным собственным отклонением относительно всех остальных (атом № 18 на рисунке 1б).

Помимо этого, для катионов можно, задав радиус первой координационной сферы оценить податливость каждой катионной позиции. Определение этой величины (site compliance)  $c_s$ , ввел Доллас (Dollase, 1980). Под ней подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (очень малое количество примесных атомов) относительно разности длин связи чистых компонентов. Например, связь Fe-O длиннее Mg-O на 0,058 Å, но релаксация структуры приводит к тому, что действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазовом твердом растворе MgO:Fe составляет только 0,03 Å, или 52% от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, т.е.  $c_s = 52\%$ . Подобным образом вблизи чистого вюстита, т.е. в разбавленном растворе FeO:Mg, среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0,03 Å, т.е. значение  $c_s$  для структуры FeO также 52%.

[Dollase W.A. – Phys. Chem. Minerals 1980, V6, 295-304]

## **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 до и после оптимизации сверхячейки по программе GULP (либо подобной ей). Помимо нее во входном файле задаются параметры выдачи для файла output.

## 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).

19.40838 19.40838 13.2866 90.0 90.0 120. - *a,b,c,alpha,beta,гамма* исходные  
параметры

19.407069 19.408045 13.298317 90.01302 89.99442 120.00543 -  
*a,b,c,alpha,beta,гамма* параметры после оптимизации

-----  
3.5 - радиус сферы, по которой проводится анализ смещения атома

2.2 - радиус ближайшего окружения

3 - кол-во разных атомов

Cr - имя катиона

Al - имя катиона

O - имя аниона

1.99055 -среднее расстояние катион1-анион (в нашем случае Cr-O в эсколаите)

1.91175 -среднее расстояние катион2-анион (в нашем случае Al-O в корунде)

-----  
0 - печать координат исходных атомов (до GULPa) (0 - нет, 1 - да)

0 - печать координат исходных атомов (после GULPa) (0 - нет, 1 - да)

0 - печать подправленных координат (после GULPa) (0 - нет, 1 - да)

0 - печать координат размноженных атомов (до GULPa) (0 - нет, 1 - да)

0 - печать координат размноженных атомов (после GULPa) (0 - нет, 1 - да)

1 - печать для каждого атома координат атомов попавших в сферу (0 - нет, 1 - да)

1 - печать  $W(i)$  для всех атомов подряд (0 - нет, 1 - да)

1 - печать  $W(i)$  по возрастанию (0 - нет, 1 - да)

1 - печать  $W(i)$  по именам атомов (0 - нет, 1 - да)

1 - печать статистики

-----  
480 - кол-во атомов (исходный массив)

1 Cr1 0.000000 0.000000 0.352200

2 Cr2 0.000000 0.000000 0.647800

3 Al3 0.000000 0.000000 0.147800

4 Al4 0.000000 0.000000 0.852200

5 Al11 0.083325 0.166675 0.018900

\*\*\*\*\*

разрыв

\*\*\*\*\*

479 O479 0.916675 0.756800 0.083300

480 O480 0.993200 0.909850 0.083300

Конечный массив

1 Cr1 0.000000 0.000000 0.352200

2 Cr2 0.000886 0.000732 0.648659

3 Al3 0.000077 0.999545 0.147911

4 Al4 0.000805 0.998969 0.852098

5 Al11 0.084142 0.164744 0.018168

\*\*\*\*\*

разрыв

\*\*\*\*\*

479 O479 0.915000 0.757170 0.080479

480 O480 0.991268 0.909384 0.084423

### 3. Вывод информации

В результате работы программы создаются файл с названием output.

В зависимости от ключей входного файла он может содержать следующую информацию:

- координаты исходного массива
- координаты конечного массива
- координаты атомов попавших в сферу для каждого атома
- $W(i)$  для всех атомов, по сортам, по возрастанию
- Податливость всех катионных позиций

#### Файл output .

Значения  $W$  по атомам:

но.	имя	среднее- $W$	податливость
1	Cr463	0.00075	28.34 %
2	Cr41	0.00076	16.60 %
3	Cr64	0.00079	28.71 %
4	Cr191	0.00080	20.49 %
5	Cr101	0.00087	22.19 %
6	Cr221	0.00096	26.54 %
7	Cr52	0.00107	15.87 %
8	Cr202	0.00107	23.78 %
9	Cr371	0.00116	27.79 %

\*\*\*\*\*

разрыв

\*\*\*\*\*

атом Cr : среднее  $W$  - 0.00196    сигма - 0.00063

\*\*\*\*\*

разрыв

\*\*\*\*\*

атом Al : среднее  $W$  - 0.00191    сигма - 0.00074

\*\*\*\*\*

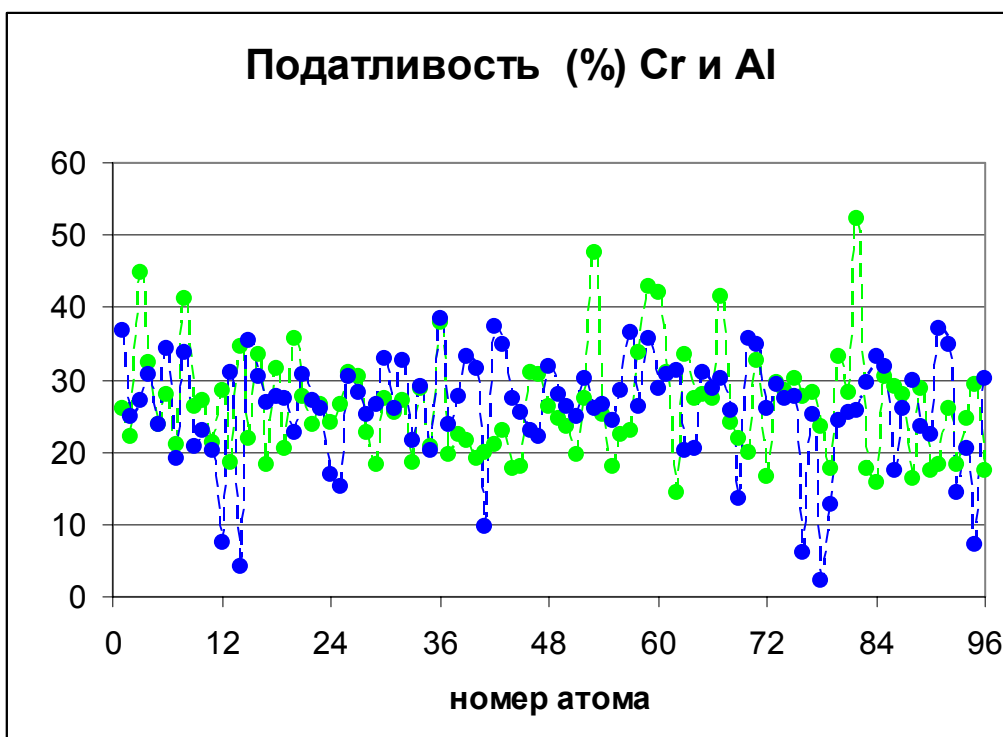
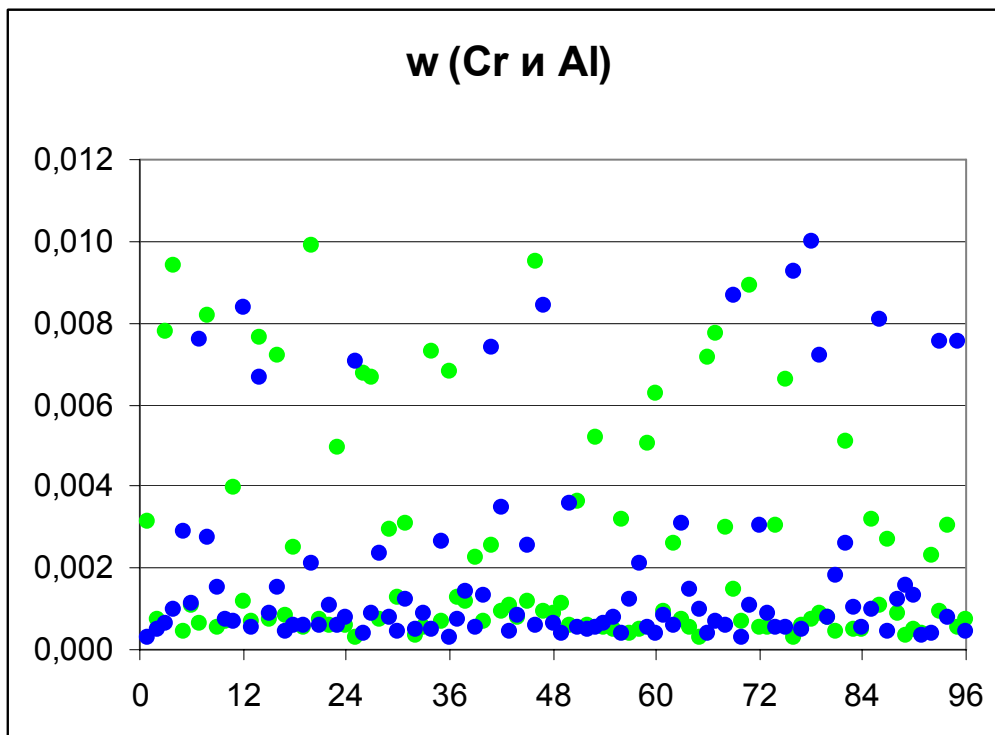
разрыв

\*\*\*\*\*

атом O : среднее  $W$  - 0.00380    сигма - 0.00600

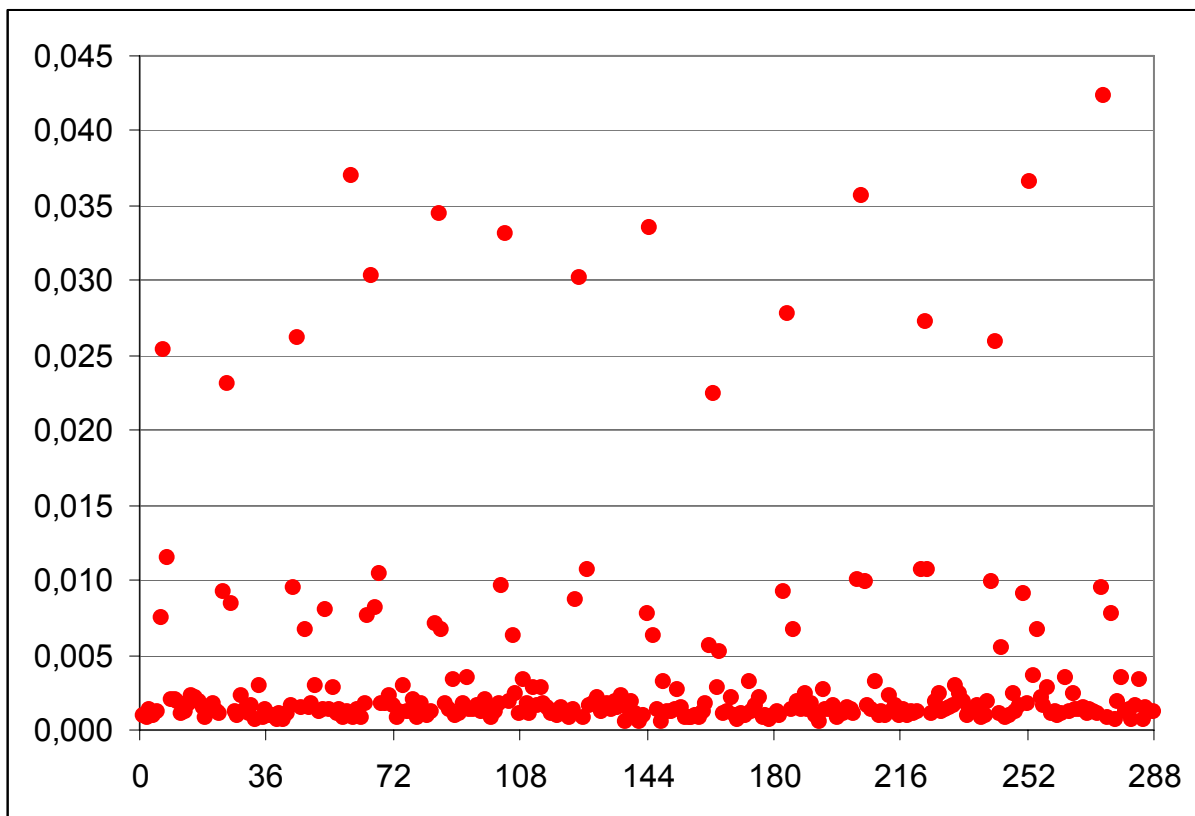
#### 4. Пример расчетов

Подвижность металлов в сверхячейке

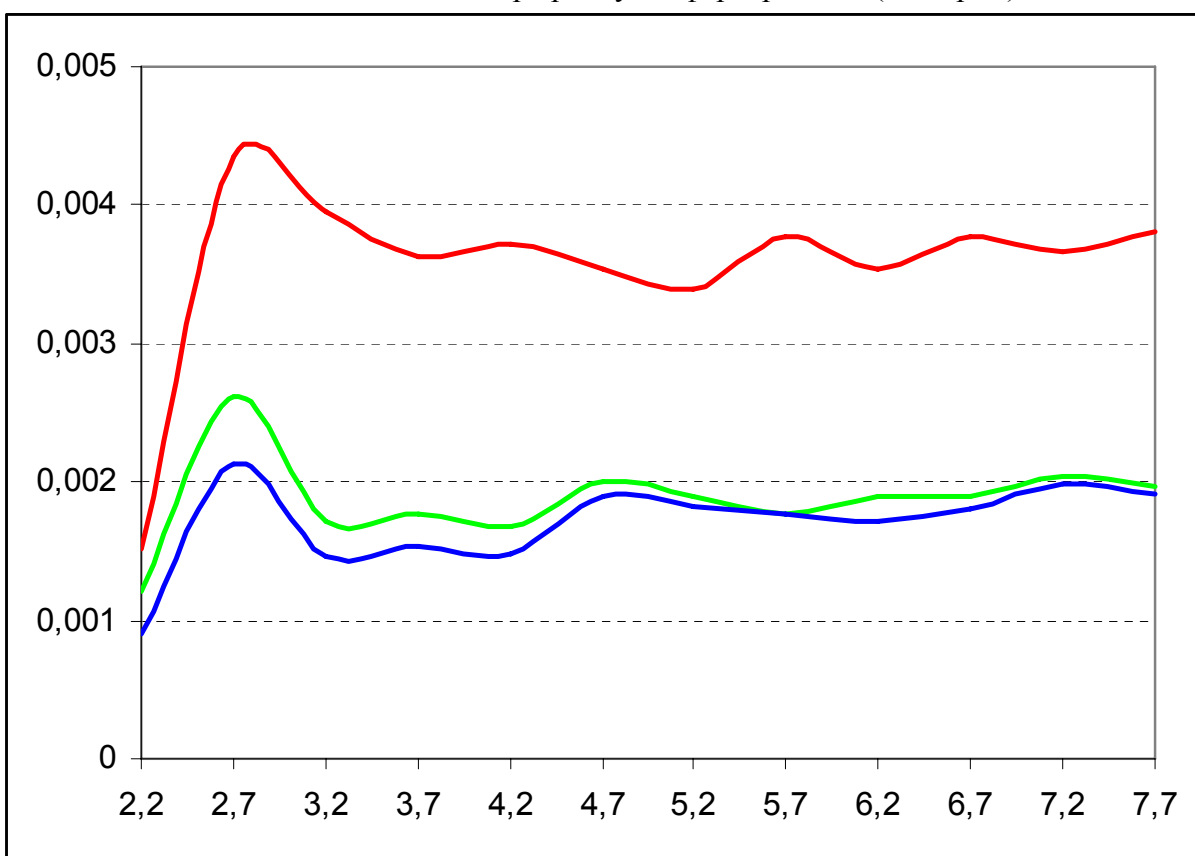


Податливость катионных позиций в сверхячейке

Подвижность кислорода в сверхячейке



Зависимость  $w$  от выбора радиуса сферы расчета (ангстрем)



## 5. Текст программы RELAX

```
module commonmod
parameter (n_max = 1000, nmax_in_sphere = 100,max_atomov = 10)
parameter (PI180=3.141592653/180.)
character text
character(2) atom_name
character(6) name_atoms
character(6) name_XYZ
character(6) name_sort(n_max)
integer N_atoms,num_W,num_atom_name
integer IP(n_max)
integer
print_coord,print_coordg,print_coord_sphera,print_wi_all,print_wi_vozr,print_wi_name
integer print_coord_atom,print_coord_atom_g,print_coordg_modif,print_statistica
real a,b,c,alpha,beta,gamma,ag,bg,cg,alphag,betag,gammag,Radius,Radius_okругenija

real X0,Y0,Z0,X_NEW,Y_NEW,Z_NEW
real W(n_max),CC(n_max)
real XYZ,XYZ_NEW
real rast_in_sphere(n_max,nmax_in_sphere),rast_in_sphere_new(n_max,nmax_in_sphere)
real statistika(n_max)
real D_kation_anion
common / name /atom_name(max_atomov),name_atoms(n_max),name_XYZ(27*n_max)
common / N_atoms /N_atoms,num_atom_name
common / abc
/a,b,c,alpha,beta,gamma,ag,bg,cg,alphag,betag,gammag,Radius,Radius_okругenija
common / coord
/X0(n_max),Y0(n_max),Z0(n_max),X_NEW(n_max),Y_NEW(n_max),Z_NEW(n_max)
common / coord2 /XYZ(27*n_max,3),XYZ_NEW(27*n_max,3)
common / print_all
/print_coord,print_coordg,print_coord_sphera,print_wi_all,print_wi_vozr,print_wi_name &
,print_coord_atom,print_coord_atom_g,print_coordg_modif,print_statistica
common / D / D_kation_anion(max_atomov)
end module commonmod
```

```
!      n_max = 1000 - макс. кол-во атомов
! nmax_in_sphere = 100 - макс. кол-во атомов в сфере
! Radius - радиус сферы
!      X0,Y0,Z0 - входные координаты атомов до GULPa
! name_atoms(n_max) - имена атомов с номерами
! name_XYZ(27*n_max) - имена размноженных атомов с номерами
! atom_name(10) - имена оригинальных атомов
! X_NEW,Y_NEW,Z_NEW - входные координаты атомов после GULPa
! XYZ - размноженные координаты атомов до GULPa
```



! XYZ\_NEW - размноженные координаты атомов после GULPa

!\*\*\*\*\*

```
program main
```

```
call open_read
```

```
call razmnojenie
```

```
call relax
```

```
call close_stop
```

```
end
```

```
subroutine razmnojenie
```

```
use commonmod
```

```
m = 0
```

```
do L=1,N_atoms
```

```
do i=-1,1
```

```
do j=-1,1
```

```
do k=-1,1
```

```
m = m + 1
```

```
XYZ(m,1) = X0(L) + i*1.
```

```
XYZ(m,2) = Y0(L) + j*1.
```

```
XYZ(m,3) = Z0(L) + k*1.
```

```
XYZ_NEW(m,1) = X_NEW(L) + i*1.
```

```
XYZ_NEW(m,2) = Y_NEW(L) + j*1.
```

```
XYZ_NEW(m,3) = Z_NEW(L) + k*1.
```

```
name_XYZ(m) = name_atoms(L)
```

```
end do
```

```
end do
```

```
end do
```

```
end do
```

```
if(print_coord == 1)then
```

```
--"/) write(2,'/"----- Координаты размноженных атомов (до GULPa) -----
```

```
m = 0
```

```
do L=1,N_atoms
```

```
do i=-1,1
```

```
do j=-1,1
```

```
do k=-1,1
```

```
m = m + 1
```

```
write(2,'(5x,i8,3x,a6,3x,3(f8.5,2x))')m,name_XYZ(m),XYZ(m,1),XYZ(m,2),XYZ(m,3)
```

```
end do
```

```

end do
end do
end do
end if

if(print_coordg == 1)then
write(2,'(/"----- Координаты размноженных атомов (после GULPa) -----
-----"/)')
m = 0
do L=1,N_atoms
do i=-1,1
do j=-1,1
do k=-1,1
m = m + 1

write(2,'(5x,i8,3x,a6,3x,3(f8.5,2x))')m,name_XYZ(m),XYZ_NEW(m,1),XYZ_NEW(m,2),XYZ_NEW(m,3)
end do
end do
end do
end do
end if

return
end

subroutine relax
use commonmod

Radius_2 = Radius*Radius

a2=a*a
b2=b*b
c2=c*c
ab=2*a*b*cos(gamma*PI180)
ac=2*a*c*cos(beta*PI180)
bc=2*b*c*cos(alpha*PI180)

a2g=ag*ag
b2g=bg*bg
c2g=cg*cg
abg=2*ag*bg*cos(gammag*PI180)
acg=2*ag*cg*cos(betag*PI180)
bcg=2*bg*cg*cos(alphag*PI180)

! *****
!

delta_D = 1./(D_kation_anion(1) - D_kation_anion(2))

if(print_coord_sphera == 1)&

```

```

write(2,('/"----- выдача для каждого атома -----"/'))

do i=1,N_atoms
s = 0.
s_okrug = 0.
n_okrug = 0
num_W = 0
IP(i) = i

if(print_coord_sphera == 1)&
write(2,('/"-----"/'))
if(print_coord_sphera == 1)&
write(2,('/5x,"no.,имя,коорд. - ",5x,i4,3x,a6,3x,3(f8.5,2x)/)/')&
i,name_atoms(i),X0(i),Y0(i),Z0(i)

if(print_coord_sphera == 1)&
write(2,('/" Атомы попавшие в сферу."/'))
if(print_coord_sphera == 1)&
write(2,('/" no.,имя,коорд.(размноженная ячейка),расстояние в сфере, delta
расстояний."/'))

do j=1,27*N_atoms
p = XYZ(j,1) - X0(i)
q = XYZ(j,2) - Y0(i)
r = XYZ(j,3) - Z0(i)
if(abs(p) < 0.0001 .and. abs(q) < 0.0001 .and. abs(r) < 0.0001)cycle
pp=p*p
qq=q*q
rr=r*r
rast_in_sphere_2 = pp*a2+qq*b2+rr*c2+p*q*ab+p*r*ac+q*r*bc

if(rast_in_sphere_2 > Radius_2)cycle

! write(2,('5x,"X0,Y0,Z0=",2x,3(f8.5,2x)')X0(i),Y0(i),Z0(i)
! write(2,('5x,"XYZ=",2x,3(f8.5,2x)')(XYZ(j,1),l=1,3)

sqrt_rast_in_sphere = sqrt(rast_in_sphere_2)

p = XYZ_NEW(j,1) - X_NEW(i)
q = XYZ_NEW(j,2) - Y_NEW(i)
r = XYZ_NEW(j,3) - Z_NEW(i)
pp=p*p
qq=q*q
rr=r*r

sqrt_rast_in_sphere_new = sqrt(pp*a2g+qq*b2g+rr*c2g+p*q*abg+p*r*acg+q*r*bcg)

delta = abs( sqrt_rast_in_sphere - sqrt_rast_in_sphere_new )

```

```

if( sqrt_rast_in_sphere <= Radius_okrugeniya)then
s_okrug = s_okrug + sqrt_rast_in_sphere_new
n_okrug = n_okrug + 1
end if

if(print_coord_sphera == 1)&
write(2,'(5x,i8,3x,a6,3x,3(f8.5,2x),5x,f8.3,5x,e14.4)')&
j,name_XYZ(j),(XYZ_new(j,l),l=1,3),      sqrt_rast_in_sphere_new,delta

!
write(2,'(5x,"X_NEW,Y_NEW,Z_NEW=",2x,3(f8.5,2x))')X_NEW(i),Y_NEW(i),Z_NEW(i
)
!
write(2,'(5x,"XYZ_NEW=",2x,3(f8.5,2x))')(XYZ_NEW(j,l),l=1,3)

delta = delta*delta

num_W = num_W + 1
s = s + delta
end do ! j

W(i) = s/num_W
s_okrug = s_okrug / n_okrug

if(name_atoms(i)(1:2)==atom_name(1))CC(i) = 100*abs((s_okrug -
D_kation_anion(1))*delta_D)
if(name_atoms(i)(1:2)==atom_name(2))CC(i) = 100*abs((s_okrug -
D_kation_anion(2))*delta_D)
! if(name_atoms(j)(1:1)==atom_name(num_atom_name))C(i) = 100*abs((s_okrug -
D_kation_anion(1))*delta_D)

end do ! i

if(print_wi_all == 1)then
write(2,'(///2x," по.      имя      среднее - W      податливость"/)')
do i=1,N_atoms
write(2,'(1x,i5,7x,a6,10x,f10.5,5x,f6.2," %")')i,name_atoms(i),W(i),CC(i)
end do
end if

call SORTIROVKA(W,N_atoms,IP)

if(print_wi_vozr == 1)then
write(2,'(///2x," Упорядоченные значения по W"/)')
write(2,'(/2x," по.      имя      среднее- W      податливость"/)')
do i=1,N_atoms
j = IP(i)

```

```

write(2,'(1x,i5,7x,a6,10x,f10.5,5x,f6.2," %")')i,name_atoms(j),W(i),CC(j)
end do
end if

if(print_wi_name == 1)then
write(2,'(//2x," Значения W по атомам:"/)/')
write(2,'(/2x," по. имя      среднее- W      податливость"/)/')
end if

do k=1,num_atom_name-1
L=0
if(print_wi_name == 1)write(2,'(/)/')
do i=1,N_atoms
j = IP(i)
if(name_atoms(j)(1:2)==atom_name(k))then
L=L+1
statistika(L) = W(i)
if(print_wi_name == 1)write(2,'(1x,i5,7x,a6,10x,f10.5,5x,f6.2,"
%")')L,name_atoms(j),W(i),CC(j)
end if
end do

if(print_statistica == 1)then
s = 0.
do is = 1,L
s = s + statistika(is)
end do
s = s/L
sigma = 0.
do is = 1,L
sigma = sigma + (s - statistika(is))**2
end do
sigma = sqrt(sigma/(L-1))
write(2,'(/)/')
write(2,'(2x," атом ",1x,a6," : ", "среднее W - ",f10.5,3x,"сигма -
",f10.5)'atom_name(k),s,sigma
write(2,'(/)/')
end if

end do

if(print_wi_name == 1)write(2,'(/)/')

L=0
do i=1,N_atoms
j = IP(i)
if(name_atoms(j)(1:1)==atom_name(num_atom_name))then
L=L+1
statistika(L) = W(i)
if(print_wi_name == 1)write(2,'(1x,i5,7x,a6,10x,f10.5,5x,f5.2,"
%")')L,name_atoms(j),W(i),CC(j)

```

```

end if
end do

if(print_statistica == 1)then
s = 0.
do is = 1,L
s = s + statistika(is)
end do
s = s/L
sigma = 0.
do is = 1,L
sigma = sigma + (s - statistika(is))**2
end do
sigma = sqrt(sigma/(L-1))
write(2,'(//)')
write(2,(2x,"атом ",1x,a6," : ", "среднее W - ",f10.5,3x,"сигма -
",f10.5)'atom_name(k),s,sigma
write(2,'(//)')
end if

return
end

```

```

SUBROUTINE SORTIROVKA(A,N,IP)
DIMENSION A(1),IP(1),IU(21),IL(21)
INTEGER N,IP,IU,IL,LA,I,M,J,K,IJ,IT,L,ITT
REAL A,R1,R2,R3,R4,T,TT,R
DATA R1/3.75E-01/,R2/5.898437E-01/,R3/3.90625E-02/,R4/2.1875E-01/
LA=N
M=1
I=1
J=LA
R=R1
1 IF(I.EQ.J) GO TO 9
IF(R.GT.R2) GO TO 2
R=R+R3
GO TO 3
2 R=R-R4
3 K=I
IJ=I+(J-I)*IFIX(R)
T=A(IJ)
IT=IP(IJ)
IF(A(I).LE.T) GO TO 4
A(IJ)=A(I)
A(I)=T
T=A(IJ)
IP(IJ)=IP(I)
IP(I)=IT
IT=IP(IJ)

```

```
4 L=J
  IF(A(J).GE.T) GO TO 6
  A(IJ)=A(J)
  A(J)=T
  T=A(IJ)
  IP(IJ)=IP(J)
  IP(J)=IT
  IT=IP(IJ)
  IF(A(I).LE.T) GO TO 6
  A(IJ)=A(I)
  A(I)=T
  T=A(IJ)
  IP(IJ)=IP(I)
  IP(I)=IT
  IT=IP(IJ)
  GO TO 6
5 TT=A(L)
  A(L)=A(K)
  A(K)=TT
  ITT=IP(L)
  IP(L)=IP(K)
  IP(K)=ITT
6 L=L-1
  IF(A(L).GT.T) GO TO 6
7 K=K+1
  IF(A(K).LT.T) GO TO 7
  IF(K.LE.L) GO TO 5
  IF(L-I.LE.J-K) GO TO 8
  IL(M)=I
  IU(M)=L
  I=K
  M=M+1
  GO TO 10
8 IL(M)=K
  IU(M)=J
  J=L
  M=M+1
  GO TO 10
9 M=M-1
  IF(M.EQ.0) GO TO 13
  I=IL(M)
  J=IU(M)
10 IF(J-I.GE.1) GO TO 3
  IF(I.EQ.1) GO TO 1
  I=I-1
11 I=I+1
  IF(I.EQ.J) GO TO 9
  T=A(I+1)
  IT=IP(I+1)
  IF(A(I).LE.T) GO TO 11
  K=I
12 A(K+1)=A(K)
```

```
IP(K+1)=IP(K)
K=K-1
IF(T.LT.A(K)) GO TO 12
A(K+1)=T
IP(K+1)=IT
GO TO 11
13 RETURN
END
```

```
! *****
```

```
subroutine open_read
use commonmod

open(1,file='input.txt')
open(2,file='output.txt')

read(1,*)a,b,c,alpha,beta,gamma,text
read(1,*)ag,bg,cg,alphag,betag,gammag,text
read(1,*)text
read(1,*)Radius,text
read(1,*)Radius_okrugenija,text
read(1,*)num_atom_name,text
do i=1,num_atom_name
read(1,*)atom_name(i),text
end do
do i=1,num_atom_name - 1
read(1,*)D_kation_anion(i),text
end do

read(1,*)text

read(1,*)print_coord_atom,text
read(1,*)print_coord_atom_g,text
read(1,*)print_coordg_modif,text

read(1,*)print_coord,text
read(1,*)print_coordg,text
read(1,*)print_coord_sphera,text
read(1,*)print_wi_all,text
read(1,*)print_wi_vozr,text
read(1,*)print_wi_name,text
read(1,*)print_statistica,text

read(1,*)text
read(1,*)N_atoms,text

do i=1,N_atoms
```



```

    read(1,*)k,name_atoms(i),X0(i),Y0(i),Z0(i)
!   write(2,'(5x,i4,2x,3(f13.10,2x))')i,X0(i),Y0(i),Z0(i)
    end do
    do i=1,N_atoms
    read(1,*)k,name_atoms(i),X_NEW(i),Y_NEW(i),Z_NEW(i)
!   write(2,'(5x,i4,2x,3(f13.10,2x))')i,X(i),Y(i),Z(i)
    end do

    if(print_coord_atom == 1)then
    write(2,'(/"-----  Координаты исходных атомов -----")/')
    do i=1,N_atoms
    write(2,'(5x,i4,3x,a6,3x,3(f8.5,2x))')i,name_atoms(i),X0(i),Y0(i),Z0(i)
    end do
    end if

    if(print_coord_atom_g == 1)then
    write(2,'(/"-----  Координаты исходных атомов после GULP -----
")/')
    do i=1,N_atoms
    write(2,'(5x,i4,3x,a6,3x,3(f8.5,2x))')i,name_atoms(i),X_NEW(i),Y_NEW(i),Z_NEW(i)
    end do
    end if

! модлификация координат атомов ( после GULP )

    do i=1,N_atoms
    if(abs(X0(i)-X_NEW(i)) > 0.5)X_NEW(i) = X_NEW(i) - 1.
    if(abs(Y0(i)-Y_NEW(i)) > 0.5)Y_NEW(i) = Y_NEW(i) - 1.
    if(abs(Z0(i)-Z_NEW(i)) > 0.5)Z_NEW(i) = Z_NEW(i) - 1.
    end do

    if(print_coordg_modif == 1)then

    write(2,'(/"-----  Исправленные координаты атомов (после GULP ) -----
----")/')
    do i=1,N_atoms
    write(2,'(5x,i4,3x,a6,3x,3(f8.5,2x))')i,name_atoms(i),X_NEW(i),Y_NEW(i),Z_NEW(i)
    end do
    end if

    return
    end

    subroutine close_stop
    close(1)
    close(2)
    stop
    return
    end

```