

8-ой семестр, заключительный

Лекция –весна1

Методы кристаллохимического прогноза





Основные задачи кристаллографии и кристаллохимии в 21-ом веке

- 1) Расшифровка кристаллических структур; дальнейшие шаги по совершенствованию теории и практики X-ray исследований;
- 2) Синтез перспективных материалов;
- 3) Лабораторное исследование вещества в экстремальных P - T условиях;
- 4) Предсказание структур и свойств еще не синтезированных соединений.

*А ведь единственная польза от науки в том,
что она позволяет заглядывать вперед,
строить догадки.*

Р.Фейнман «Характер физических законов»

*Наука предвидит, и именно потому, что
она предвидит, она может быть
полезной и может служить правилом
действия.*

Анри Пуанкаре. «О науке»

**«Одним из продолжающихся скандалов
в физических науках является то,
что остается в общем невозможно
предсказать структуру **даже**
простейших кристаллических
веществ из знания их химического
состава»**

**Редактор известного научного журнала
«Nature» Дж.Мэддокс [Maddox J.
(1988)]**

Вопрос. Насколько близко кристаллохимия в начале третьего тысячелетия приблизилась к ответу на простой с первого взгляда вопрос об однозначном соответствии заданного химического состава и физически реализуемой при этом составе кристаллической структуры?

20 век – ответ отрицательный Джон Мэддокс, 1988 г.

21 век – ?

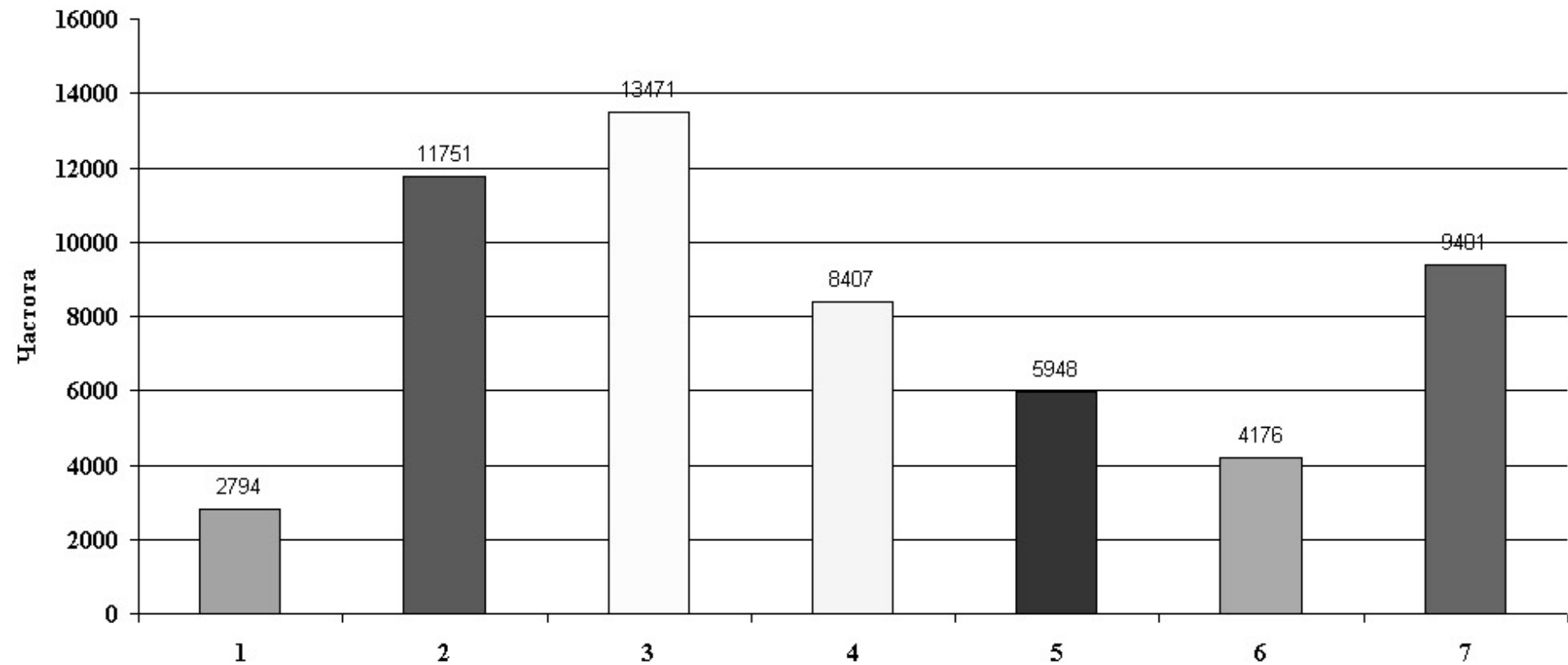
Иерархия методов предсказания вероятной структуры соединения заданного химического состава

- Топологический отбор пробной структуры. Принцип парсимонии Л.Полинга
- Учет симметричных и геометрических ограничений
- Критерии вероятности топологической схемы. Валентный и координационный балансы. Сравнение моделей на основе принципа минимальной диссимметризации (минимума дисторсии и максимума информационной энтропии)
- Уточнение топологической конструкции (методы DLS, VLS, DVLS)
- **Поиск атомной конфигурации, отвечающей минимуму энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием полуэмпирических (атомистических) потенциалов межатомного взаимодействия**
- **Квантово-механические расчеты «из первых принципов» (*ab initio*) атомной структуры, и всех основных свойств кристалла**

Симметричные и геометрические ограничения

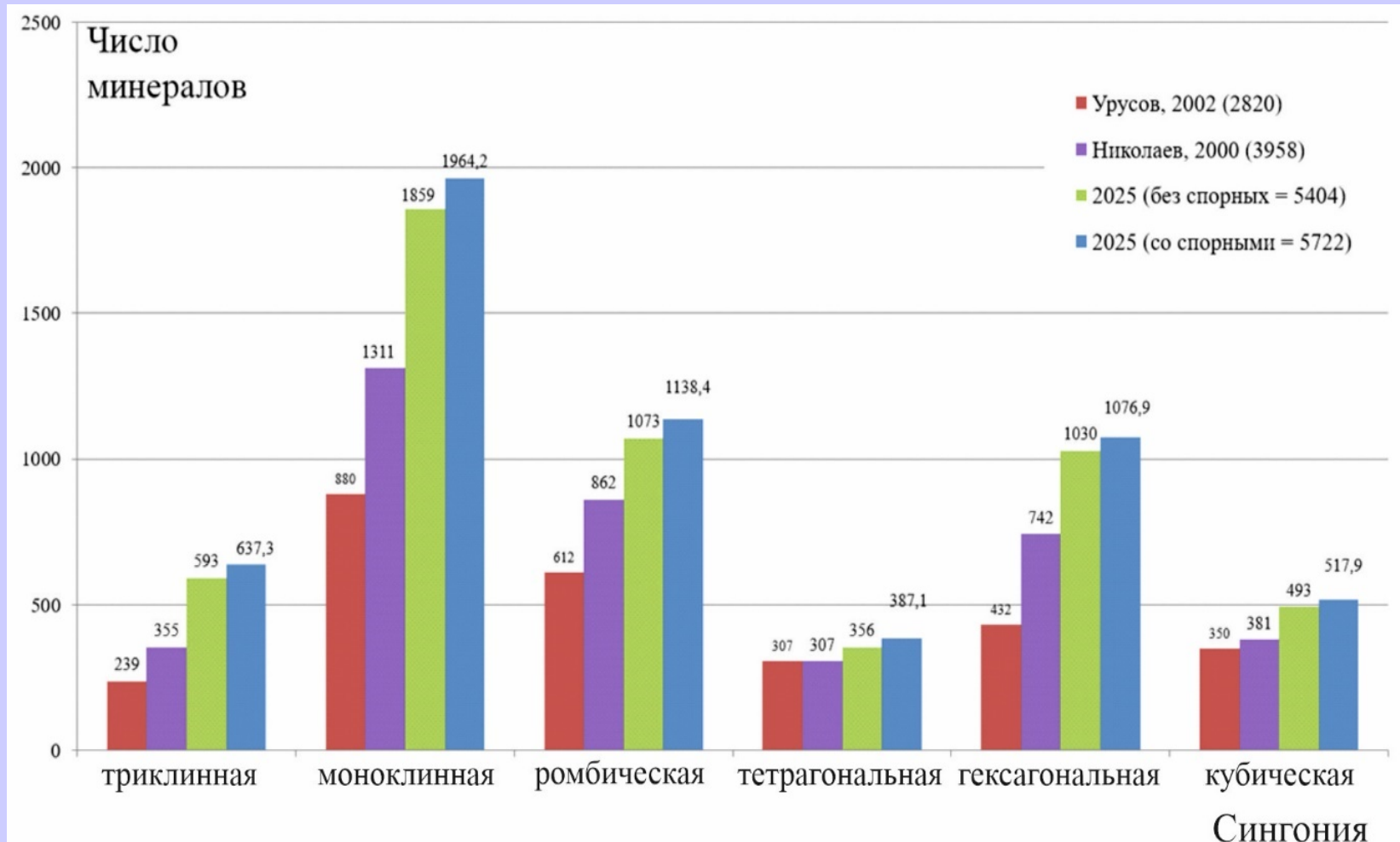
- Напомним, что главным законом вероятного строения кристаллической структуры является неременное подчинение геометрического узора распределения атомов в кристаллическом пространстве одной из 230 пространственных групп симметрии.
- Однако не все пространственные группы имеют одинаковую распространенность.
- С одной стороны, при прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще.
- С другой стороны, среди минералов значительно больше половины видов встречается только в самой поверхностной оболочке Земли - земной коре при обычных температурах и давлениях, что ведет к перераспределению статистике по группам симметрии.

Симметричные и геометрические ограничения



- Распространенность 56000 неорганических соединений по сингониям.

Симметричные и геометрические ограничения



Распространенность 5722 минералов по сингониям

Симметричные и геометрические ограничения

- Другой важный принцип, который ограничивает возможное многообразие кристаллических структур, заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только **наиболее симметрично**, но и **наиболее плотно**
- Все многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок.
- Эти пустоты с различным числом ближайших соседей (шестью - октаэдрические, четыре - тетраэдрические, тремя - треугольные и др.) характеризуются разным размером (радиусом и объемом), причем увеличение числа ближайших соседей сопровождается ростом размера пустоты.
- Поэтому во многих, хотя и далеко не всех случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться тем или иным атомом, зная соотношение радиусов ионов разного сорта

Симметричные и геометрические ограничения

- *Второе правило Полинга* позволяет наиболее рационально распределить в структуре атомы разной валентности. Оно требует, чтобы в стабильной структуре соблюдался локальный баланс валентностей, то есть сумма валентных усилий (отношение валентности атома к его координационному числу) всех ближайших соседей данного атома была бы равна или приблизительно равна его собственной валентности.
- Это правило делает маловероятным заполнение позиций с большим отклонением от локального баланса (больше 10-20 %).
- Оба правила Полинга приводят в качестве одного из основных следствий к представлениям о том, что в кристаллических структурах существуют некоторые устойчиво повторяющиеся группировки атомов с повышенной стабильностью - координационный полиэдр.
- Наиболее распространенные - кубы, октаэдры, тетраэдры, гексагональные и тригональные призмы, плоские квадраты и треугольники. Более сложные координационные полиэдры встречаются реже, но иногда играют важную роль, как, например, кубооктаэдры в теории плотнейших упаковок.

Симметричные и геометрические ограничения

- *Третье и четвертое правила Полинга* относятся к характеру сочленения между собой одинаковых или разных полиэдров. В частности, они указывают на то, что координационные полиэдры стремятся иметь минимальное количество общих элементов, то есть вершин, ребер и граней, принадлежащих одновременно двум или более соседним полиэдрам.
- Например, в структурах силикатов основными строительными кирпичиками являются тетраэдры SiO_4 , которые либо отделены друг от друга, либо соединяются с помощью общих вершин (мостиковых атомов кислорода), но никогда не имеют общих ребер и тем более граней.
- Это жесткое условие значительно ограничивает возможное число форм кремнекислородных радикалов, хотя и так их насчитывается более ста.
- *Пятое правило Полинга* позволяет пойти дальше и сконструировать устойчивые группировки координационных полиэдров, называемые **вторичными структурными элементами**, из которых можно построить большое семейство кристаллических структур.

3) Конструирование пробной структуры на основе к-х критериев

- 1) Стремление атомов заполнить пространство не только симметрично, но и плотно → значительную роль в описании и топологическом конструировании кристаллических структур играет теория плотнейших упаковок.
- 2) Многообразие кристаллических структур, которые подчиняются законам плотнейших упаковок, создается различными узорами заполнения другими атомами пустот между атомами плотнейших упаковок. Во многих случаях можно предсказать, какой тип пустот будет заполняться тем или иным атомом, зная соотношение радиусов ионов разного сорта.

4) Эмпирическое уточнение пробной структуры

DLS-76

**A PROGRAM FOR THE SIMULATION
OF CRYSTAL STRUCTURES
BY GEOMETRIC REFINEMENT**

by

Ch. Baerlocher, A. Hepp and W.M. Meier

DLS

Для уточнения пробной структуры можно использовать метод постройки или подгонки длин отдельных связей друг к другу .

$$\rho_w = \sum_{j(m,n)} w_j^2 \left[D_j^o - D_j^{(m,n)} \right]^2$$

тут D_j^o – стандартные значения межатомных расстояний, а $D_j^{m,n}$ – рассчитанные расстояния связи j между атомами m и n . W_j – вес функционала, для каждой j связи.

В качестве исходных данных необходимо иметь лишь очень приблизительную топологическую модель

Применение:

- 1) определение гипотетических и предварительное уточнение пробных структур;
- 2) изучение геометрических конструкций в сложных кристаллических каркасах;
- 3) анализ и уточнение псевдосимметричных кристаллических структур.

4) Эмпирическое уточнение пробной структуры

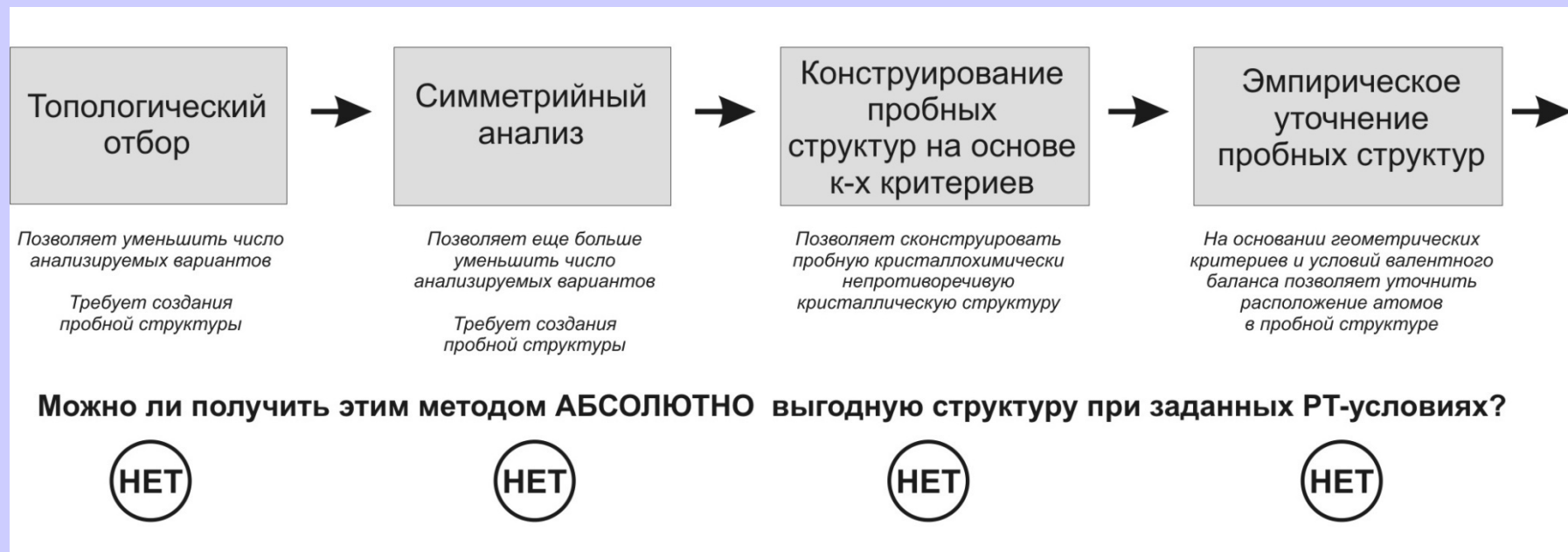
Существенную помощь при построении пробной кристаллической структуры играют принципы полного и локального валентного баланса, основанные на современной трактовке 2-ого правила Полинга. Современная трактовка этого правила позволяет довести решение до предсказания длин связей в отдельных координационных полиэдрах и ввести критерии отбора наиболее вероятных структур из большого числа принципиально разрешенных

BOND VALENCE SUM EXAMPLES

$$V_{\text{sum}} = \sum_{j=1}^N \exp \left[(R_1 - R_{ij}) / 0.37 \right]$$

Mineral/Site	Oxygen Coordination	V _{sum}	V _{formal}
Cu₂ O (cuprite)			
Cu(I)	2 @ 1.849 ° A	1.002	1
CuO (tenorite)			
Cu(II)	2 @ 1.951 ° A, 2 @ 1.961 ° A, 2 @ 2.784 ° A	1.993	2
FeO (ferrous oxide)			
Fe(II)	6 @ 2.1387 ° A	2.010	2
Fe₂ O₃ (hematite)			
Fe(III)	3 @ 1.946 ° A, 3 @ 2.226 ° A	2.955	3
Mn₃ O₄ (hausmannite)			
Mn(II)	4 @ 2.044 ° A	2.013	2
Mn(III)	4 @ 1.932 ° A, 2 @ 2.283 ° A	3.000	3

ИТОГО по первой группе методов



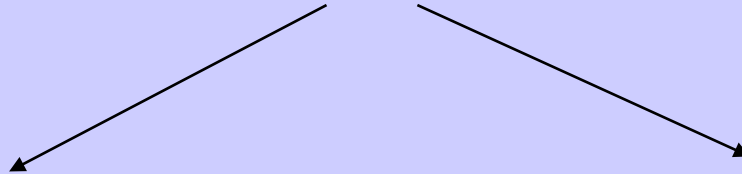
Вторая группа методов

КРИТЕРИЙ: условие минимума структурной энергии кристаллического ансамбля

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

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

Атомистические полуэмпирические методы моделирования.



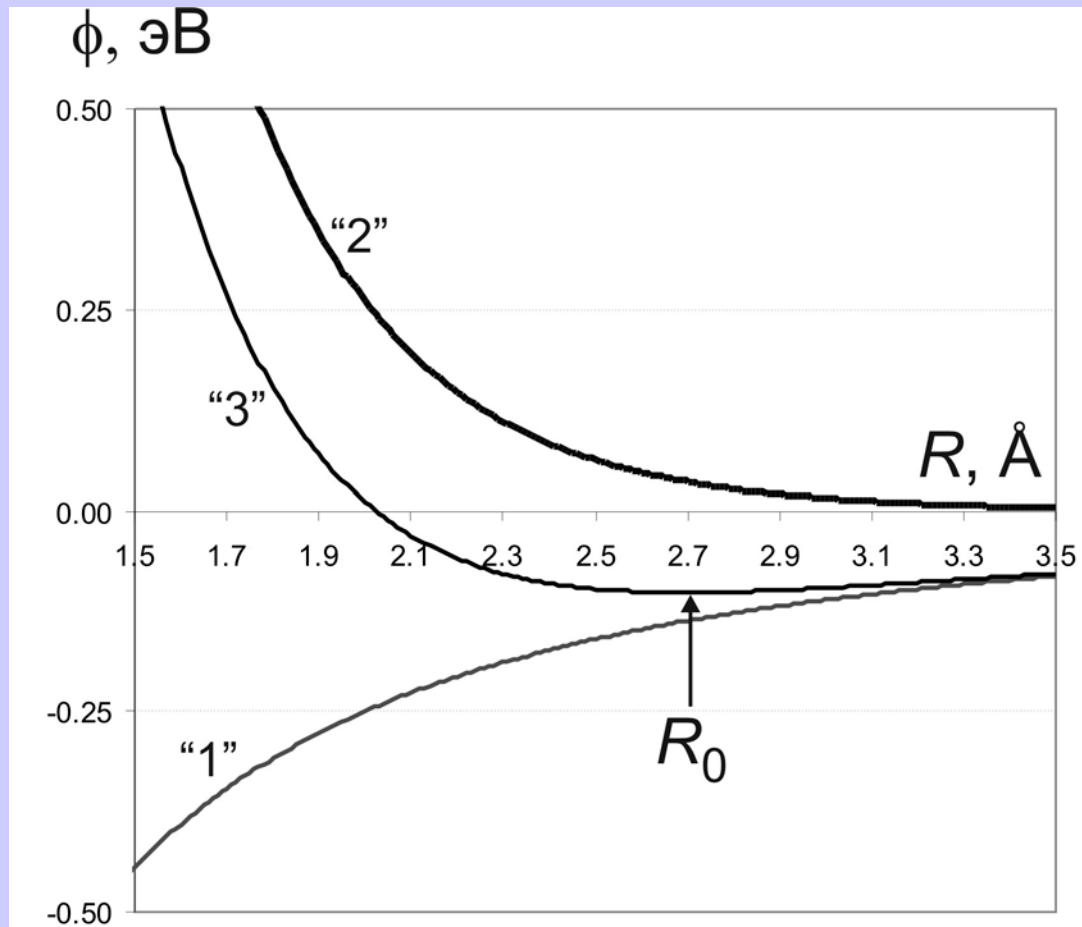
Молекулярная механика
(статическое моделирование)

Молекулярная динамика
(динамическое моделирование)



Потенциалы межионного и межатомного взаимодействия.

$$E_{\text{стат}}^{\text{кул}} = \varphi N = -NA \frac{z^2 e^2}{R}$$

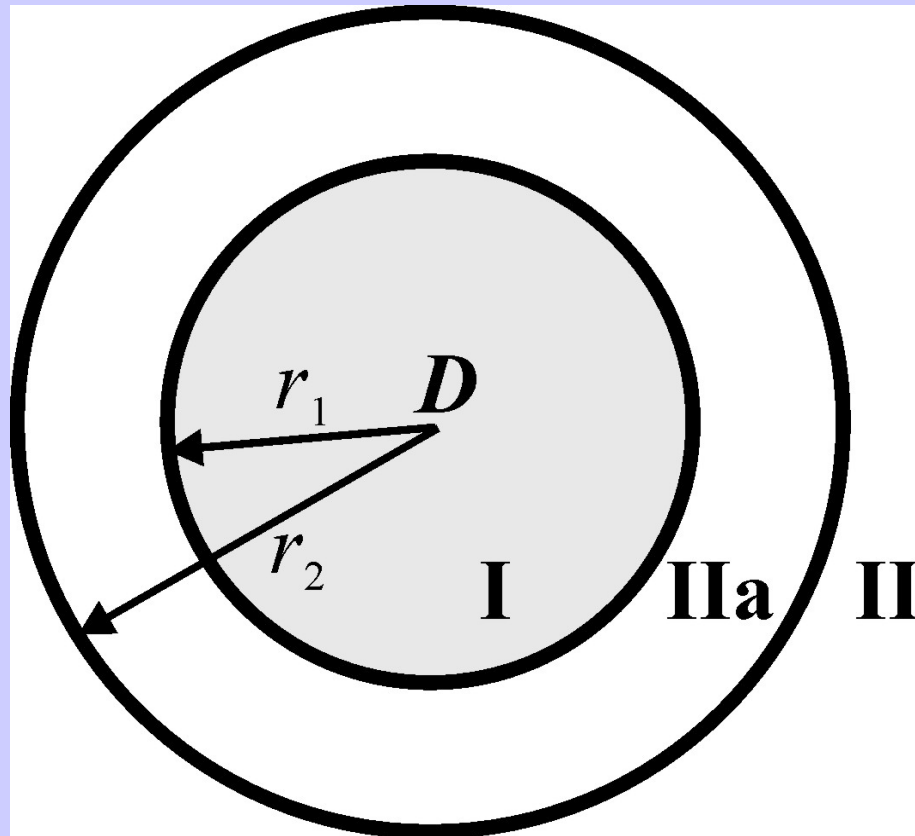


Наиболее распространенные в методе атомистического
моделирования парные потенциалы
(задаются для двух ионов, r – расстояние между ними)

Букингем/Buckingham	$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$
Леннард-Джонс/ Lennard-Jones	$A/r^m - C/r^6$
Морзе / Morse	$D[(1 - \exp(-\sigma(r - r_0)))^2 - 1]$
Гармонический (с возможностью включения ангармонических вкладов) / Harmonic	$\frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r - r_0)^4$
Полиномиальный/ Polynomial	$c_0 + c_1r + c_2r^2 + c_3r^3 + c_4r^4 + c_5r^5$
«Общий»/ General	$\frac{A \exp(-r/\rho)}{r^m} - C/r^n$

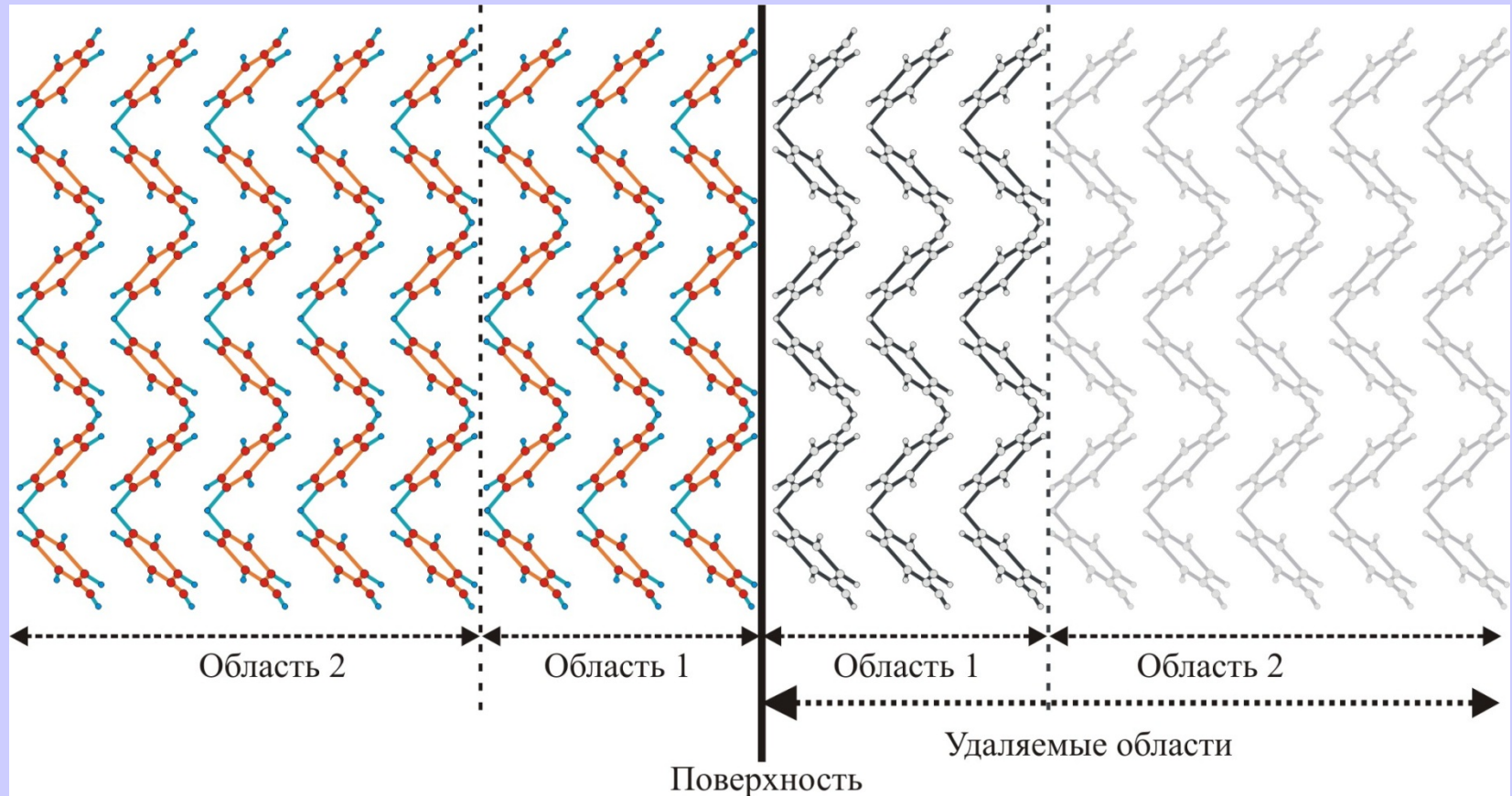
От идеального статического
кристалла к реальному, структурно-
несовершенному
кристаллу

Методика расчета точечных, одно- и двух- мерных дефектов в кристаллах, включая поверхности



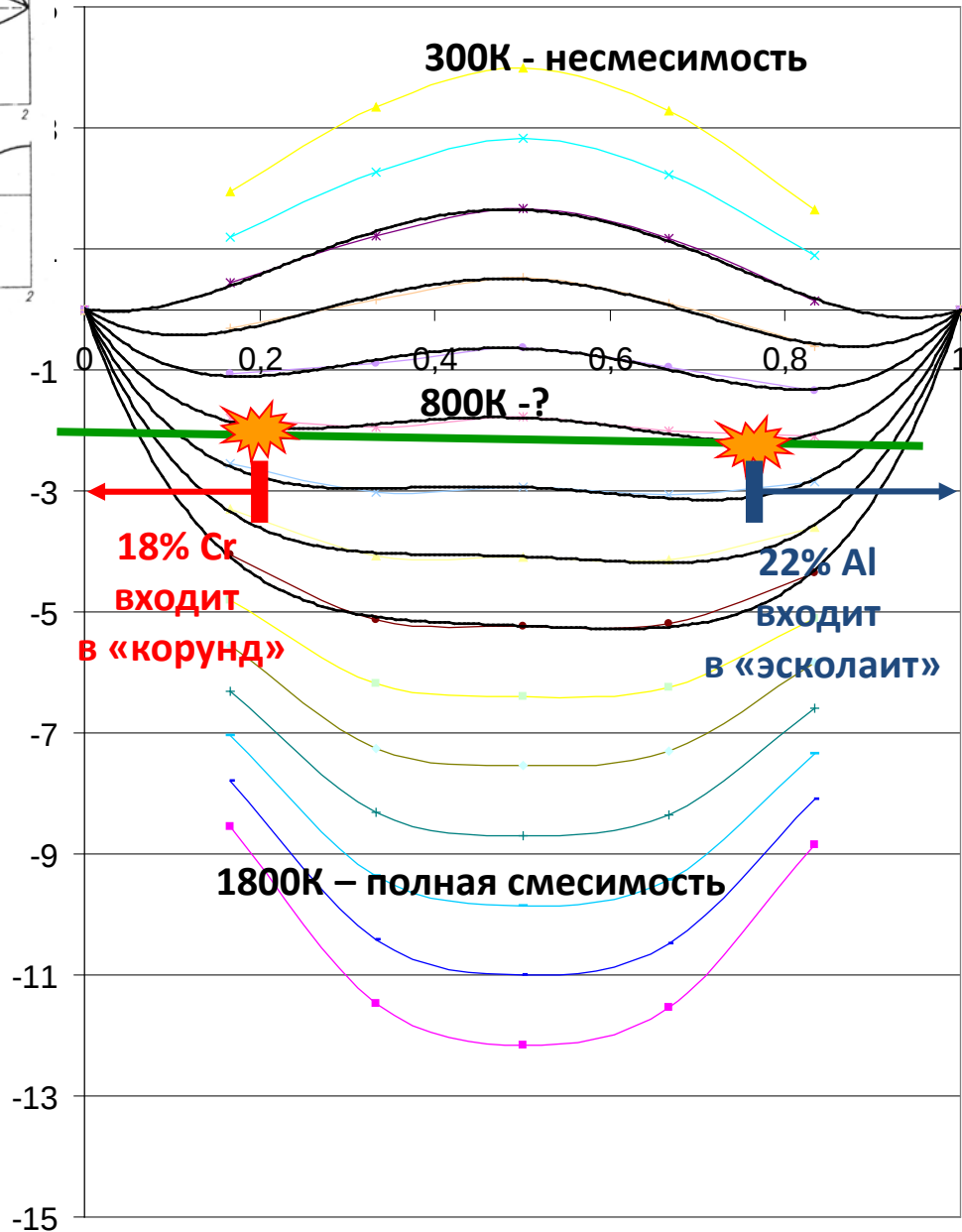
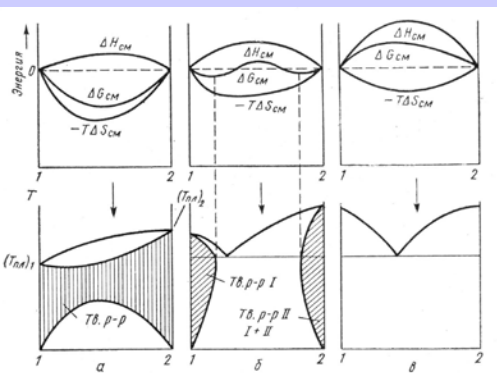
Модель «вложенных сфер»

Методика расчета точечных, одно- и двух- мерных дефектов в кристаллах, включая поверхности

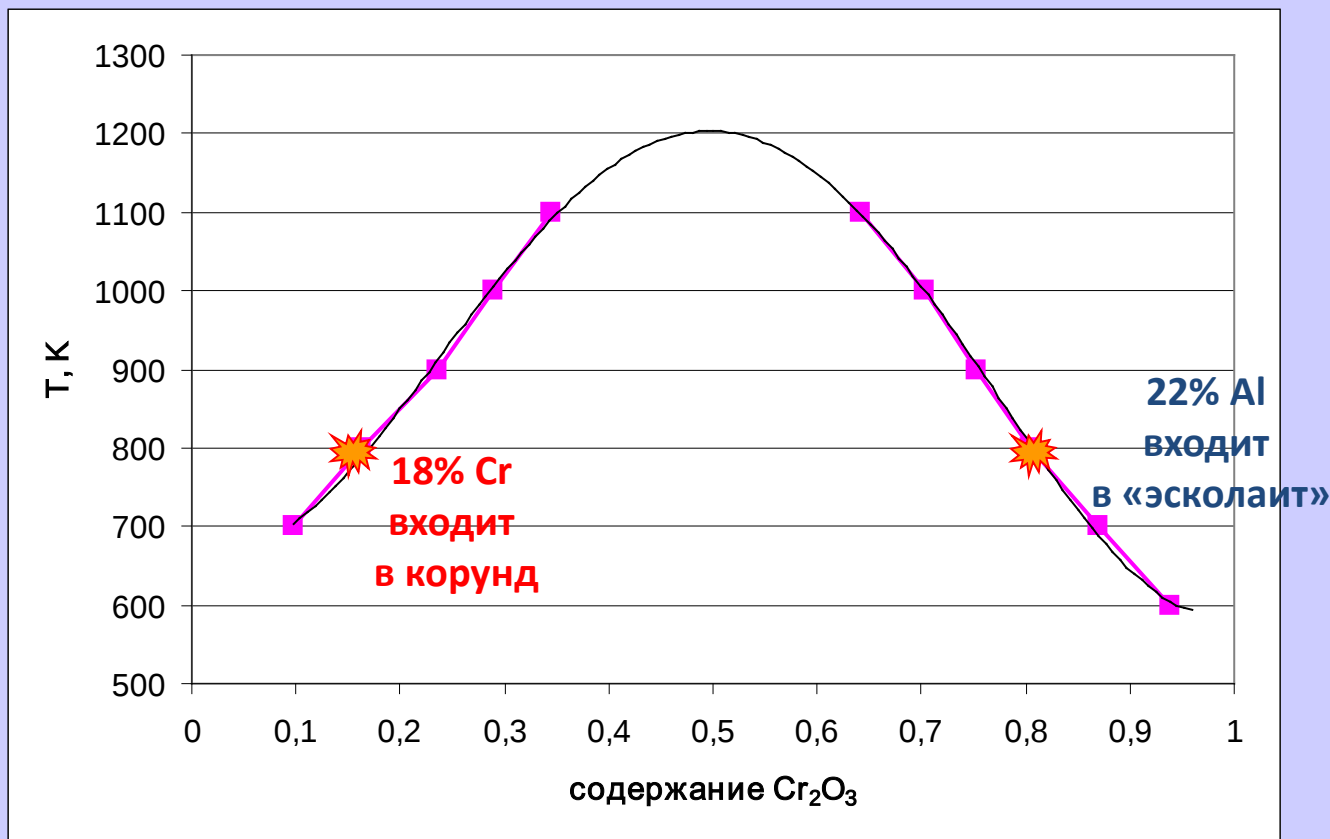


Модель двух слоев

5. Расчет свойств смешения и полей стабильности



5. Расчет свойств смешения и полей стабильности



PS – затраты компьютерного времени

«Чистое» время расчета 1
конфигурации сверхячейки

$$\begin{array}{ccccccc} 15 \text{ температур} & * & 5 & * & \sim 45 \text{ минут} \\ & & \text{составов} & & \text{ASP Linux} \\ & & & & \text{P4-3000,} \\ & & & & \text{1G RAM} \\ & = & \text{56 часов} \end{array}$$

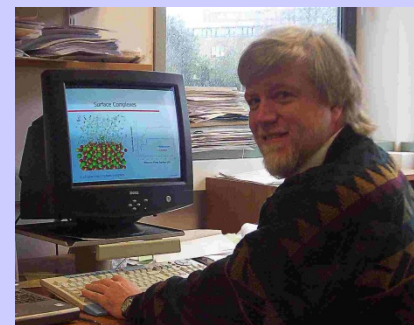


В природе при низких температурах
временные порядки **СОВСЕМ** другие



Статическое моделирование с использованием межатомных потенциалов

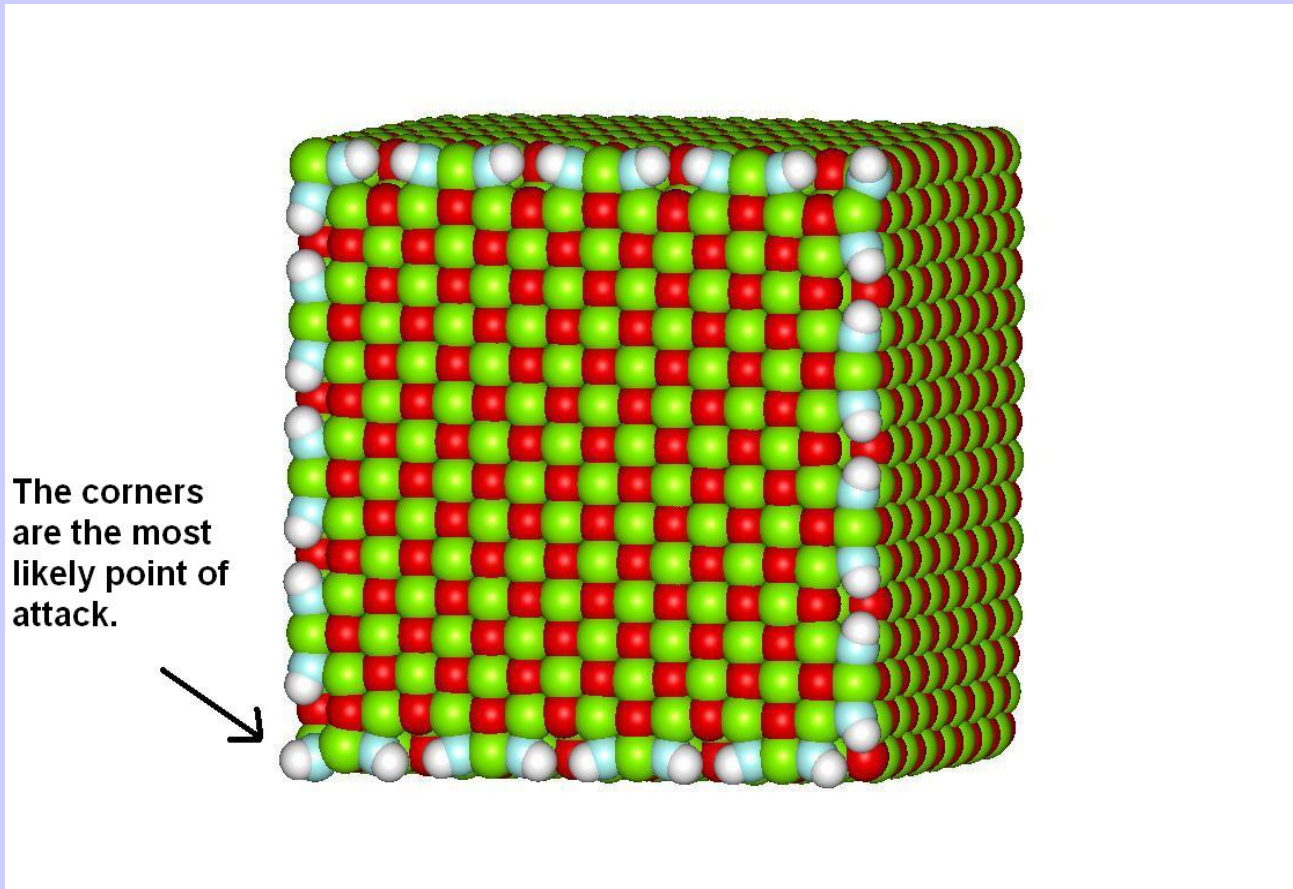
- В исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, (WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и.т.д.).
- **EMIN** программа была написана Л.С.Дубровинским в середине 80-х годов и явилась пионерской отечественной программой в структурном моделировании. К сожалению, программа была написана для компьютеров устаревших несовместимых моделей и в настоящее время не может быть использована.
- Программа **METAPOCS** (С.Паркер) позволяет проводить минимизацию конфигурационной энергии как с фиксированными параметрами элементарной ячейки, так и с возможностью их варьирования по определенным критериям. В отличие от программы METAPOCS в программе **WMIN** существует возможность фиксации некоторой части структурных параметров, что дает возможность проводить частичную оптимизацию с выбранными переменными величинами.



Professor
Steve
Parker

Моделирование с использованием межатомных потенциалов

- Программа **METADISE** позволяет проводить энергетическую минимизацию поверхности кристалла – выход на реальную морфологию



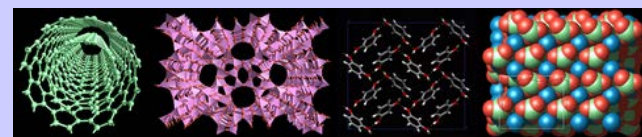
GULP – статическое и динамическое моделирование

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



Основные возможности программы следующие:

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

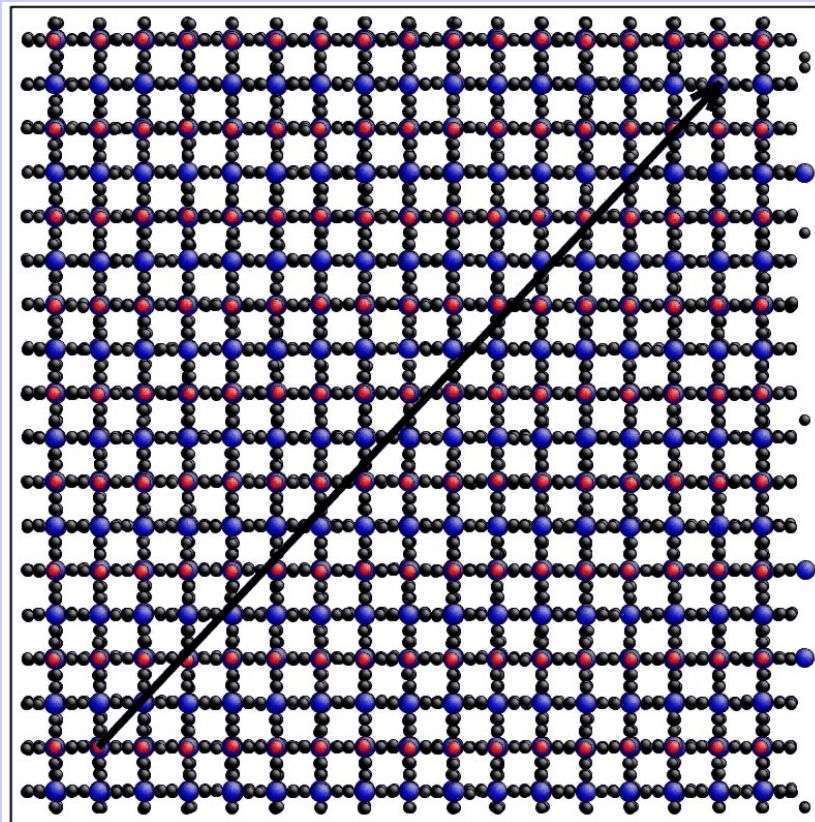
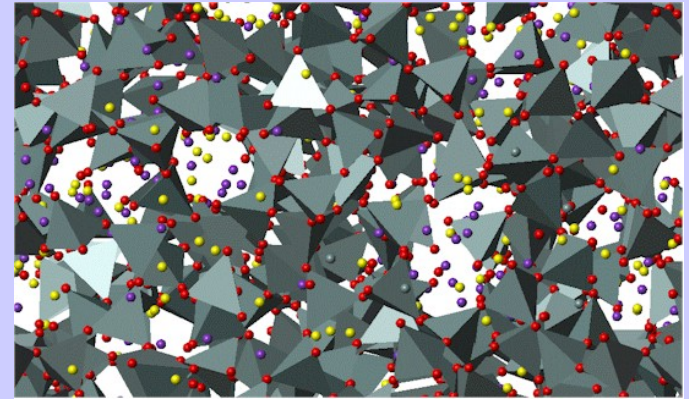


<http://www.ivec.org/GULP/>

DL POLY- динамическое моделирование

- http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/

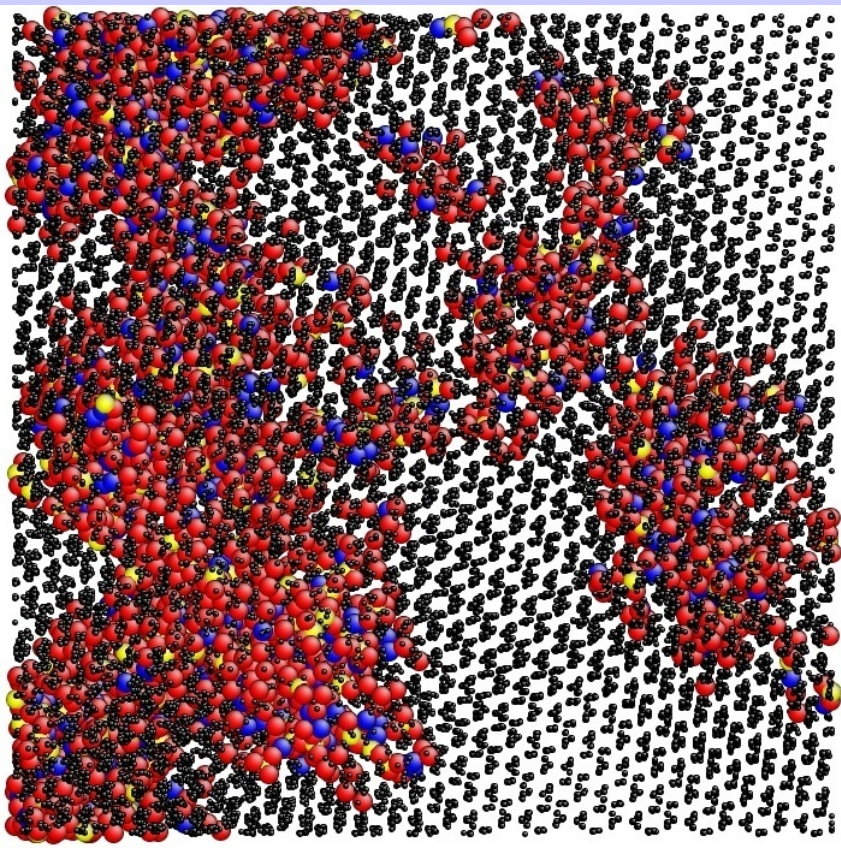
Проведение MD моделирования при различных Р-Т условиях



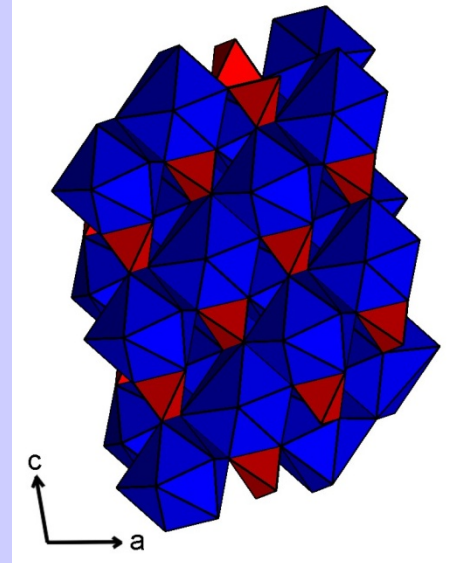
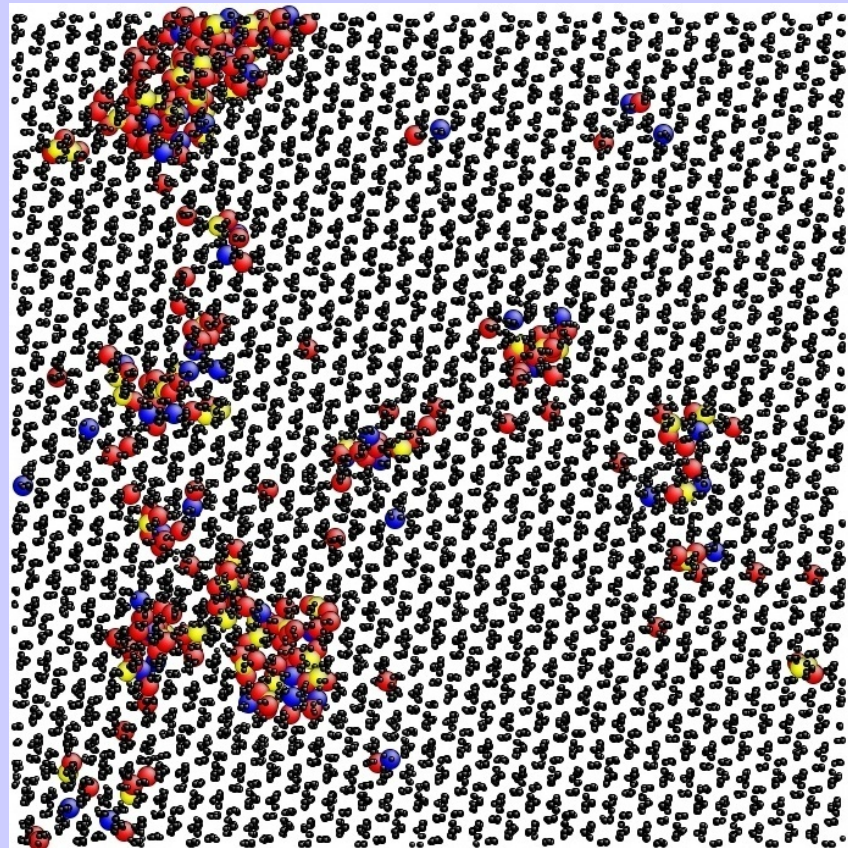
Метамиктизация циркона.
Бомбардировка минерала
радиоактивной частицей.
Восстановления структуры
после прохождения каскада
смещенных атомов.

Моделирование процессов аморфизации в монацитах LaPO_4

Баллистический этап



После 20 ps



Параметр радиационной деструкции

$$\delta = \frac{1}{E_{PKA}} \sum_i E_{FP}(X_i) \cdot N_{FP}(X_i)$$

Material

Parameter

Циркон

0.68

REE-монациты

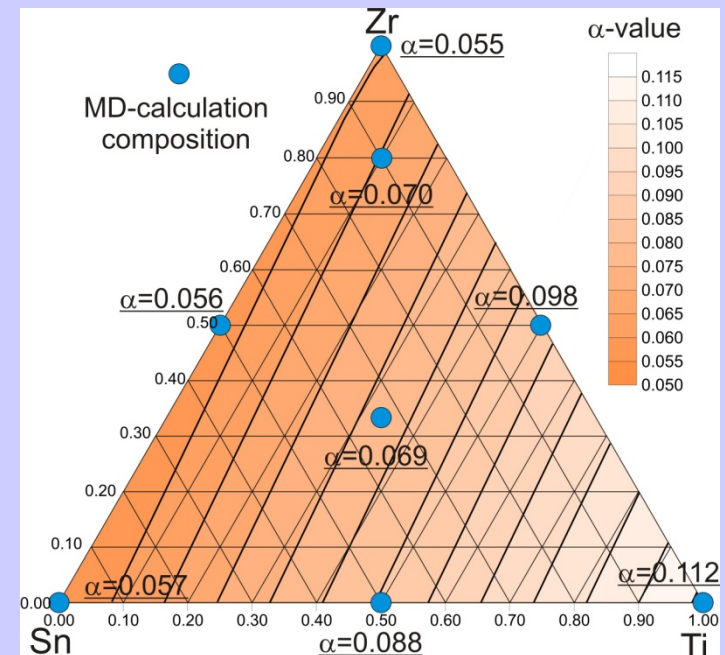
0.20 - 0.40

лакаргиит

0.05 – 0.12

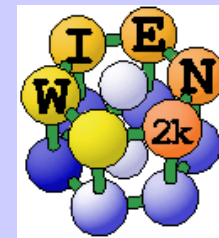
$Gd_2Zr_2O_7$

0.05



Расчеты *ab initio* (из первых принципов)

- Квантовая химия твердого тела пытается решить задачу нахождения стабильной атомной конфигурации заданного состава поиском минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера. Хотя его и не трудно записать даже для молекулы из нескольких сотен атомов, однако, численное решение - крайне сложная задача.
- Поэтому, для решения таких задач в настоящее время используются различные приближения уравнения Шредингера, для твердых тел – метод Хартри – Фока и Теория Функционала Плотности. На практике задача компьютерного моделирования в квантовой химии сводится к построению поверхностей потенциальной энергии (графическое представление потенциала сил, действующих между ядрами (атомы, молекулы)).
- Из программных продуктов наиболее известны программы CRYSTAL, (XF, RXF), а также SIESTA, WIEN и CASTEP (DFT). Отметим, что все они ориентированы на наиболее производительные и быстродействующие вычислительные комплексы.



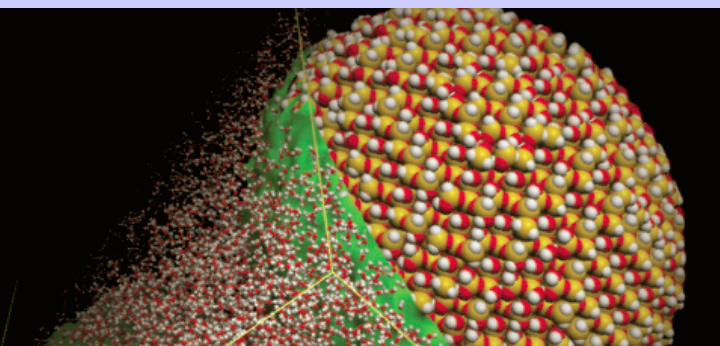
Расчеты *ab initio* (из первых принципов)

- **CASTEP:** CASTEP offers simulation capabilities not found elsewhere, such as accurate prediction of phonon spectra, dielectric constants, and optical properties. Simulate the properties of solids, interfaces, and surfaces for a wide range of materials classes, including ceramics, semiconductors, and metals, with this premier density functional theory (DFT) quantum mechanical code.



Materials Studio Materials Science Modeling and Simulations

Materials Studio® is a software environment that brings the world's most advanced and validated materials simulation technology to the desktop, addressing key challenges across the entire R&D process.



<http://accelrys.com/products/materials-studio/quantum-and-catalysis-software.html>

Discovery of novel materials: still by trial and error

"I have not failed (ten thousand times). I've just found 10000 ways that won't work"
(T.A. Edison)



Acc. Chem. Res. 1994, 27, 309–314

Are Crystal Structures Predictable?

ANGELO GAVEZZOTTI*



“No”: by just writing down this concise statement, in what would be the first one-word paper in the chemical literature, one could safely summarize the present state of affairs

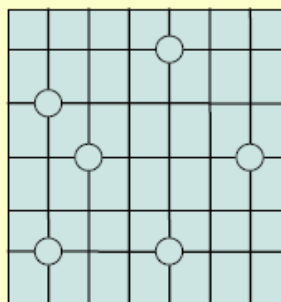
ONE of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition. Who, for example, would guess that graphite, not diamond, is the thermodynamically stable allotrope of carbon at ordinary temperature and pressure? Solids such as crystalline water (ice) are still thought to lie beyond mortals' ken.

J. Maddox
(*Nature*, 1988)

Need to find GLOBAL energy minimum.

Trying all structures is impossible:

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3) - N]!N!}$$



N _{atoms}	Variants	CPU time
1	1	1 sec.
10	10 ¹¹	10 ³ yrs.
20	10 ²⁵	10 ¹⁷ yrs.
30	10 ³⁹	10 ³¹ yrs.

RESEARCH NEWS

Crystal structure prediction – evolutionary or revolutionary crystallography?

S. L. Chaplot and K. R. Rao

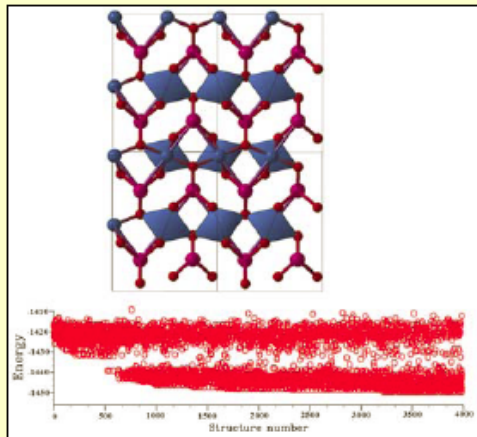
CURRENT SCIENCE, VOL. 91, NO. 11, 10 DECEMBER 2006

Overview of USPEX
(Oganov & Glass,
J.Chem.Phys. 2006)

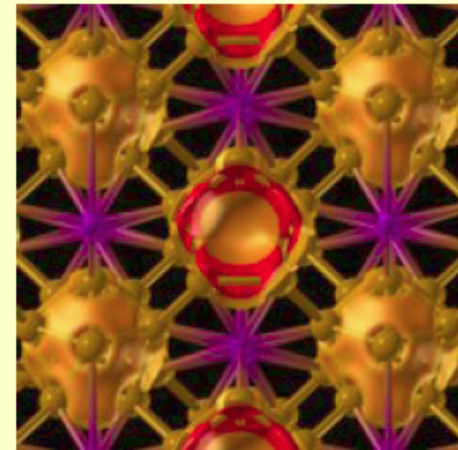


Очень хочется ГЛОБАЛЬНЫЙ МИНИМУМ ПРИ ЗАДАННОМ ХИМ СОСТАВЕ БЫСТРО

Prediction of new materials, their structure and properties is becoming POSSIBLE



**1. Evolutionary
crystal structure prediction**



**2. New materials,
new chemistry**

USPEX

<https://uspex-team.org/ru>

Что нужно?

- 1) Суперкомпьютер
- 2) Linux
- 3) Матлаб (есть бесплатный аналог - Octave)
- 4) GULP + VASP
- 5) <http://mariovalle.name/CrystalFp/index.php>

Что нужно?

USPEX - Opera

Файл Правка Вид Закладки Инструменты Справка

Я екатеринбург карта ... x Расписание электрич... x Карта Екатеринбурга ... x USPEX Артема Оганова x USPEX x

Веб han.ess.sunysb.edu/~USPEX/ Искать в Поиск@Mail.Ru

Домой Индекс Содержимое Поиск Глоссарий Справка В начало Предыдущая Следующая Последняя Вверх Авторские права Автор

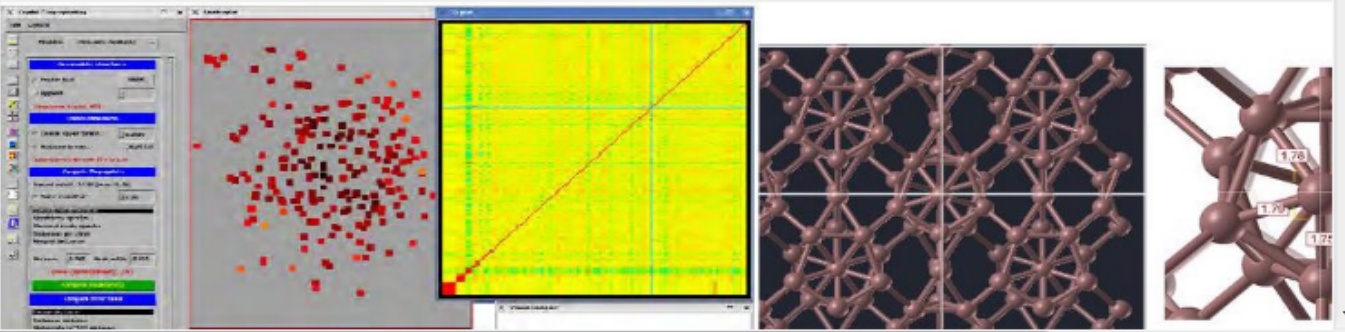
USPEX works together with:

- VASP
- GULP
- siesta
- STM4
- CP2K
- QUANTUM ESPRESSO

reconstructions, molecular packings in organic crystals, and for searching for materials with desired physical properties. The USPEX code is based on an efficient evolutionary algorithm developed by A.R. Oganov's group for using alternative methods (random sampling, metadynamics, corrected PSO algorithms). USPEX is interfaced with classical codes, such as VASP, SIESTA, GULP, Quantum Espresso, CP2K, and so on.

Analysis and Visualization

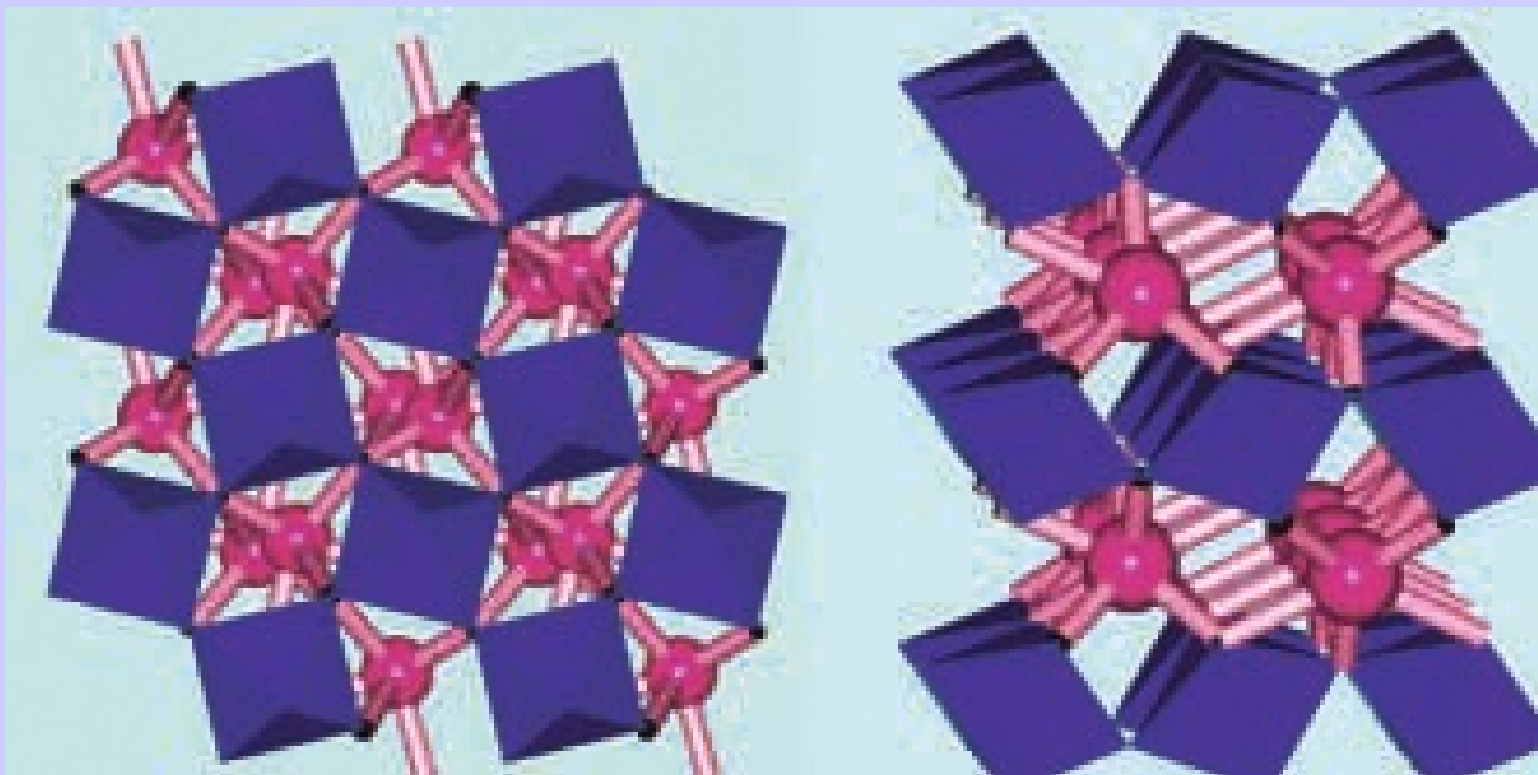
USPEX is characterized not only by high efficiency and reliability (witnessed by the recent blind test of inorganic prediction, where it has scored the highest success) but also by state-of-the-art analysis and visualization tools. These tools enable rapid visual analysis of large datasets, with interal possibilities not only to visualize crystal structures and analyze them (in terms of fingerprint functions, space and angles, order parameters, etc.), but to explore correlations between structures and their properties, energy parameters



The screenshot displays the USPEX website interface within an Opera browser window. The browser's address bar shows the URL 'han.ess.sunysb.edu/~USPEX/'. The website features a navigation menu at the top with links like 'Домой', 'Индекс', 'Содержимое', 'Поиск', 'Глоссарий', 'Справка', 'В начало', 'Предыдущая', 'Следующая', 'Последняя', 'Вверх', 'Авторские права', and 'Автор'. The main content area is divided into two columns. The left column, titled 'USPEX works together with:', lists several computational chemistry codes: VASP, GULP, siesta, STM4, CP2K, and QUANTUM ESPRESSO, each accompanied by its logo. The right column contains a paragraph describing the USPEX code's capabilities, followed by a section titled 'Analysis and Visualization' which highlights the software's efficiency and reliability. Below the text, there are several small images: a screenshot of the USPEX software interface showing a list of parameters, a 3D visualization of a crystal structure with red spheres, a heatmap visualization, and two 3D molecular models of crystal structures. The bottom of the image shows the Windows taskbar with various application icons and the system clock indicating 14:44 on 12.10.2012.

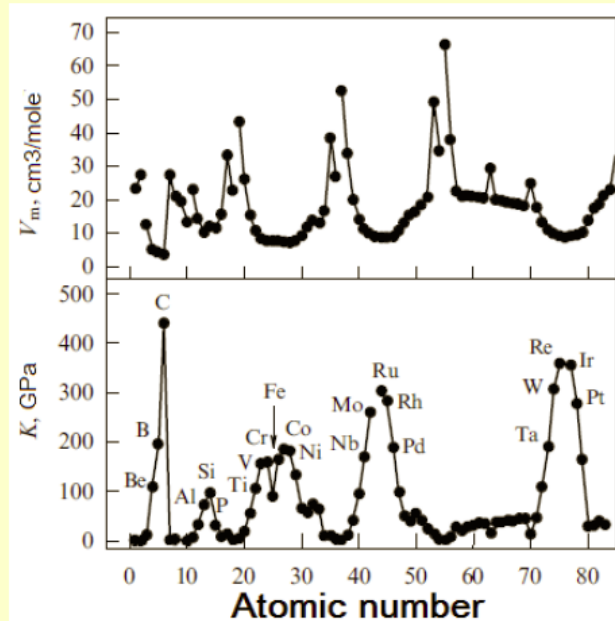
Примеры предсказаний

В 2004 году Артемом Огановым было теоретически предсказано, что при давлениях порядка 130 ГПа перовскит преобразуется в новую кристаллическую фазу, получившую название **постперовскит**, которую позже Шигеаки Оно экспериментально синтезировал в лаборатории. Практически одновременно постперовскит был также синтезирован в Токийском университете. Перовскит и постперовскит составляют почти 75% всей мантии глубже 650 км.

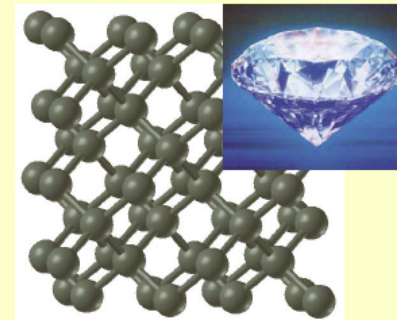


Примеры предсказаний

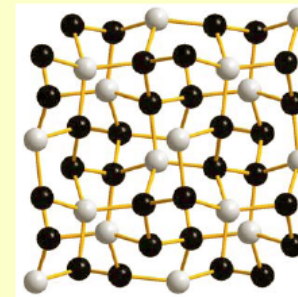
Search for the densest material: are materials denser than diamond possible? Yes



Diamond has the lowest volume per atom and highest incompressibility among all elements and compounds [Brazhkin, 2009].



Structure of diamond

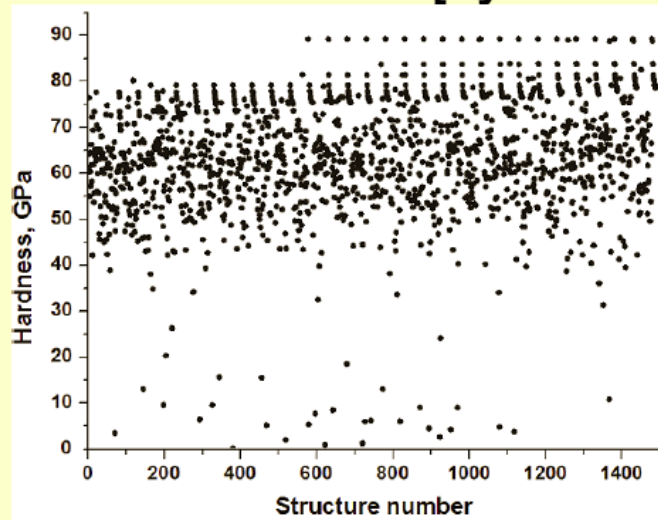


New structure, 3.2% denser than diamond (Zhu, ARO, et al., 2011)

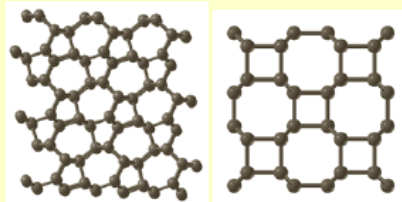
(Есть ли вещества
плотнее алмаза? **ДА!**)

Примеры предсказаний

Are carbon allotropes harder than diamond possible?
No [Lyakhov & Oganov, 2011].



Evolutionary search



All superhard structures have sp^3 -hybridization

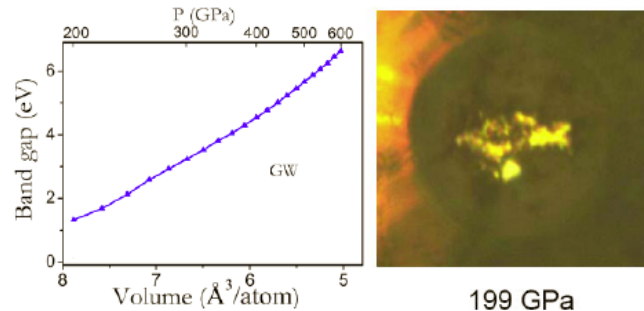
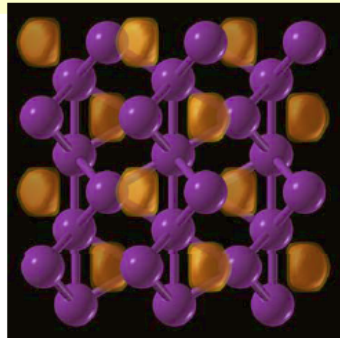
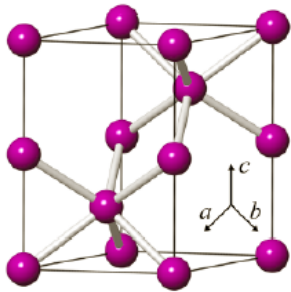
Structure	Knoop hardness, GPa	Enthalpy, eV/atom
Алмаз	89.7	0.000
Лонсдейлит	89.1	0.026
$C2/m$	84.3	0.163
$I4/mmm$	84.0	0.198
$Cmcm$	83.5	0.282
$P2/m$	83.4	0.166
$I2_12_12_1$	82.9	0.784
$Fmmm$	82.2	0.322
$Cmcm$	82.0	0.224
$P6_322$	81.3	0.111

(Есть ли модификации углерода
тверже алмаза? **НЕТ!**)

Примеры предсказаний

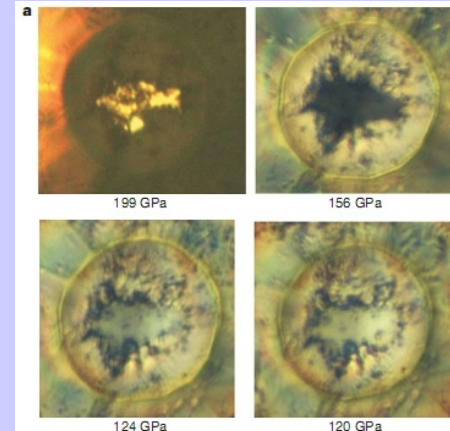
We have predicted a new structure – a transparent non-metal!

Sodium becomes transparent at pressures
~2 Mbar
(Ma, Eremets, ARO et al., *Nature* 2009)



Electrons are localized in the «empty space» of the structure, which makes compressed sodium an insulator

Such substances are called «electrides»
(by analogy with chlorides, fluorides, etc.)



(Натрий становится

прозрачным неметаллом при высоких давлениях...)

Примеры предсказаний

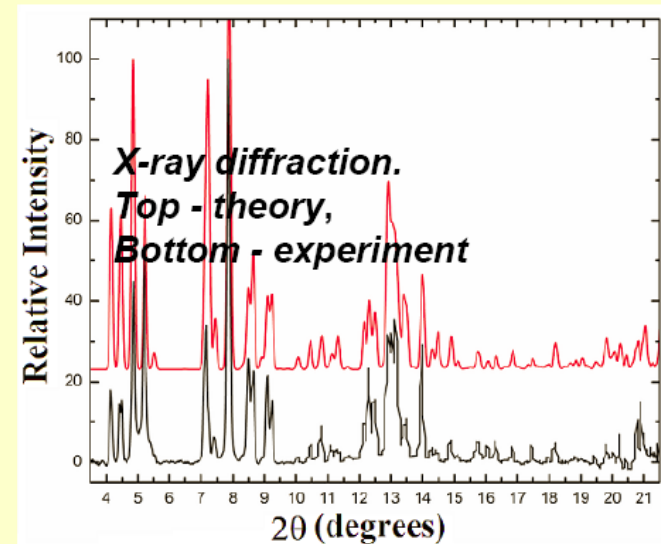
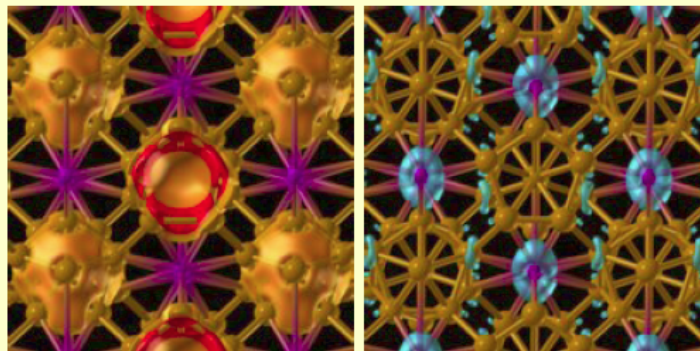
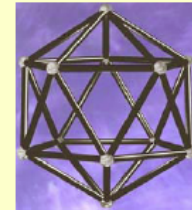
Under pressure boron forms a partially ionic structure!

B

2004: Chen & Solozhenko: synthesized a new form of boron, but could not determine its structure.

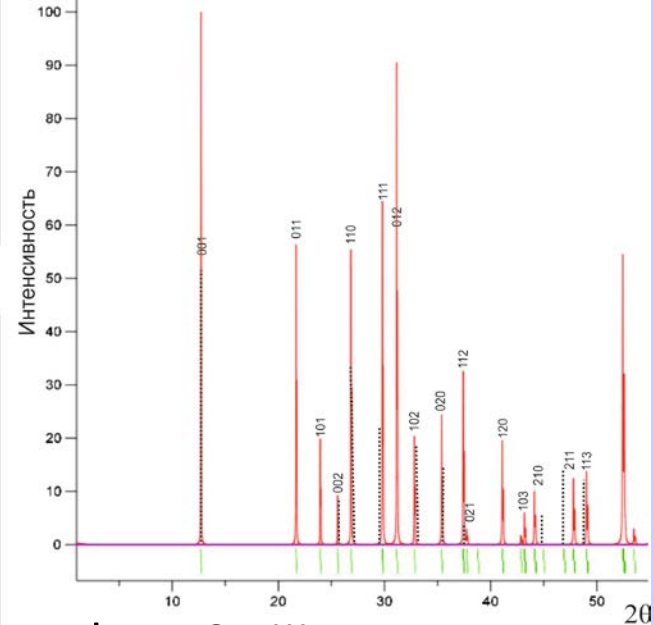
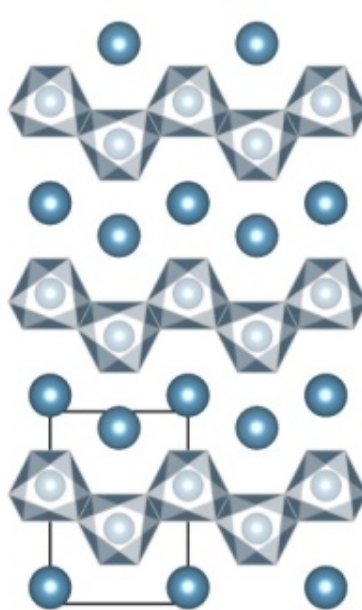
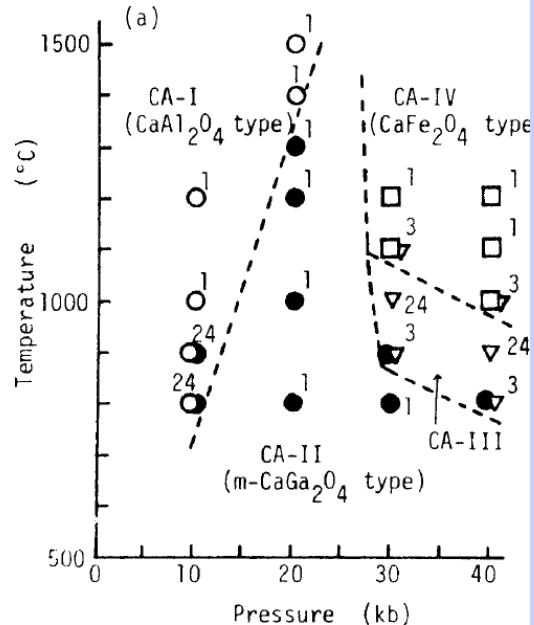
2006: Oganov: determined the structure, proved its stability.

2008: Solozhenko, Kurakevych, Oganov – this is one of the hardest known materials (hardness = 50 GPa).



Structure of gamma-boron: $(B_2)^{\delta+}(B_{12})^{\delta-}$, $\delta=+0.5$ (Oganov et al., *Nature* 2009).
Distribution of the most (left) and least (right) stable electrons.

(B_{28} – бинарная фаза с
разными атомами В в простом веществе!)



Найденная гипотетическая фаза Ca-III

Modifi- cations	Structure Type	System	Lattice Constants				$V(\text{\AA}^3)$	Z	Density (g/cm ³)
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg)			
CA-I	CaAl ₂ O ₄	monocli.	8.70	8.09	15.21	90.14	1070	12	2.94
CA-II	m-CaGa ₂ O ₄	monocli.	7.95	8.62	10.25	93.10	702	8	2.99
CA-III	unknown	ortho.	4.39	5.07	6.96		155	(2)	3.39
CA-IV	CaFe ₂ O ₄	ortho.	8.89	10.30	2.87		263	4	3.58
CaGa ₂ O ₄	CaGa ₂ O ₄ -I	ortho.	9.03	7.73	10.19		711	8	4.57
CaGa ₂ O ₄	CaFe ₂ O ₄	ortho.	9.12	10.57	2.99		288	4	5.64

[Ito et al., 1980]



Crystallography Reports

May 2016, Volume 61, Issue 3, pp 432–442 | [Cite as](#)

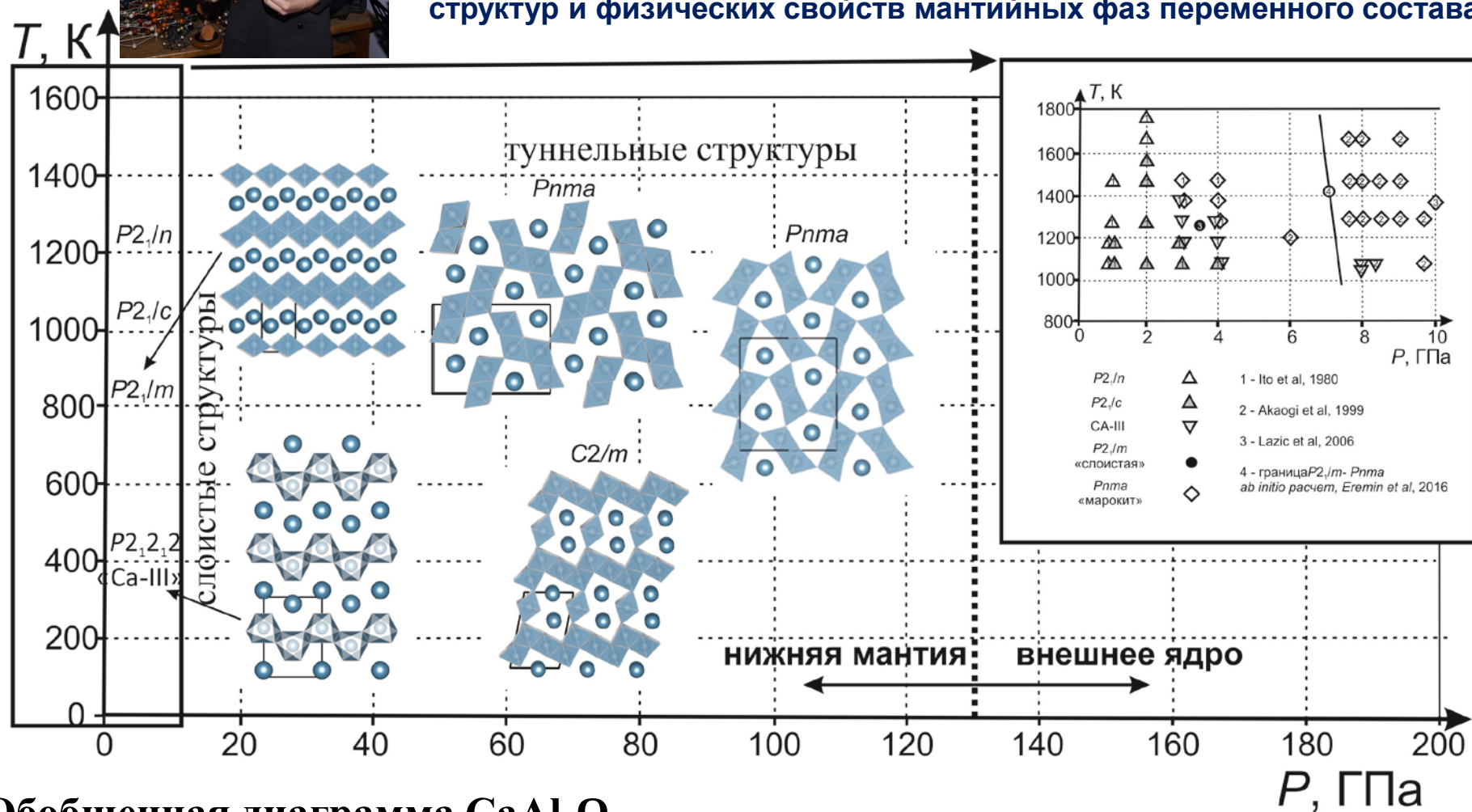
Atomistic and Ab initio modeling of CaAl_2O_4 high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions

Authors

Authors and affiliations

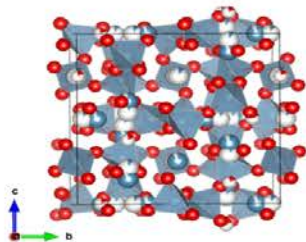
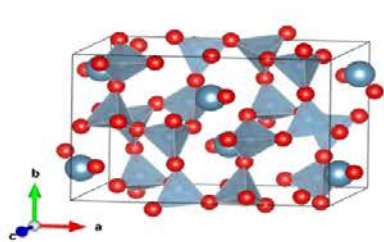
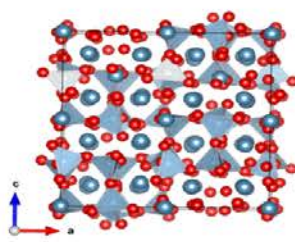
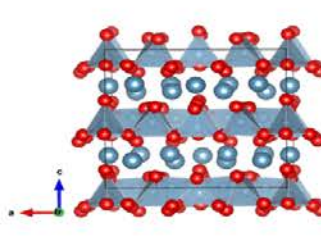
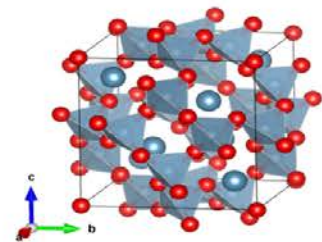
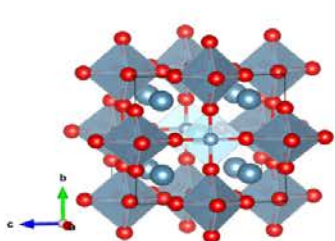
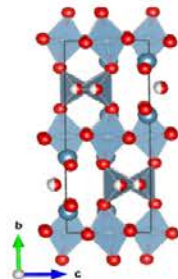
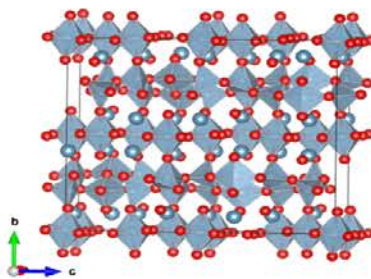
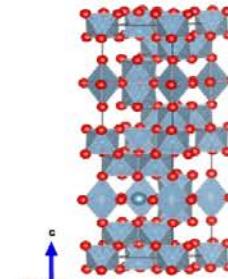
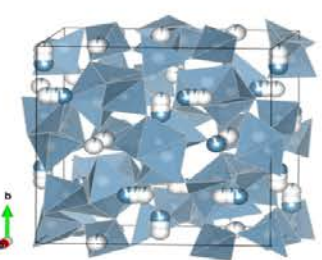
N. N. Eremin , A. E. Grechanovsky, E. I. Marchenko

Атомистическое и квантово-химическое моделирование кристаллических структур и физических свойств мантийных фаз переменного состава

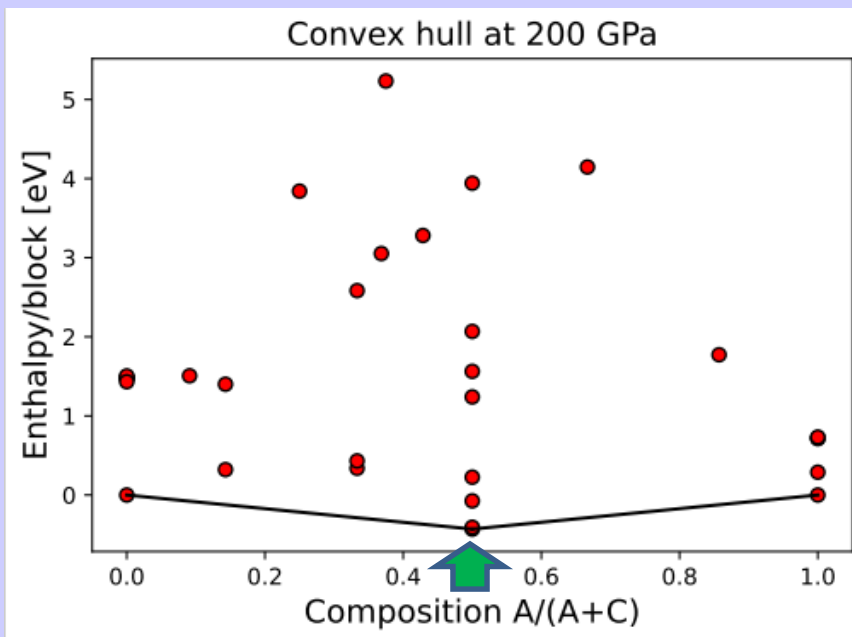
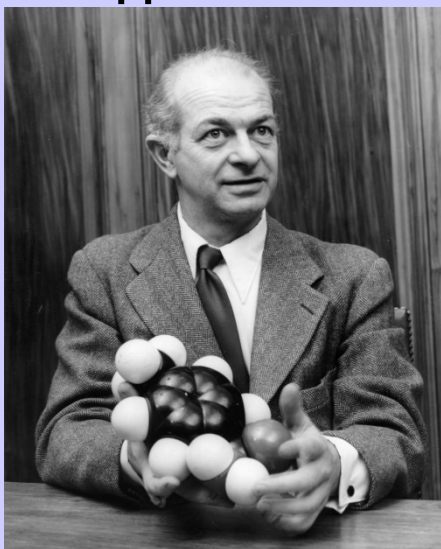


Обобщенная диаграмма CaAl_2O_4

[Ito et al., 1980], [Akaogi et al., 1999], [Lazic et al, 2006] + настоящие расчеты.

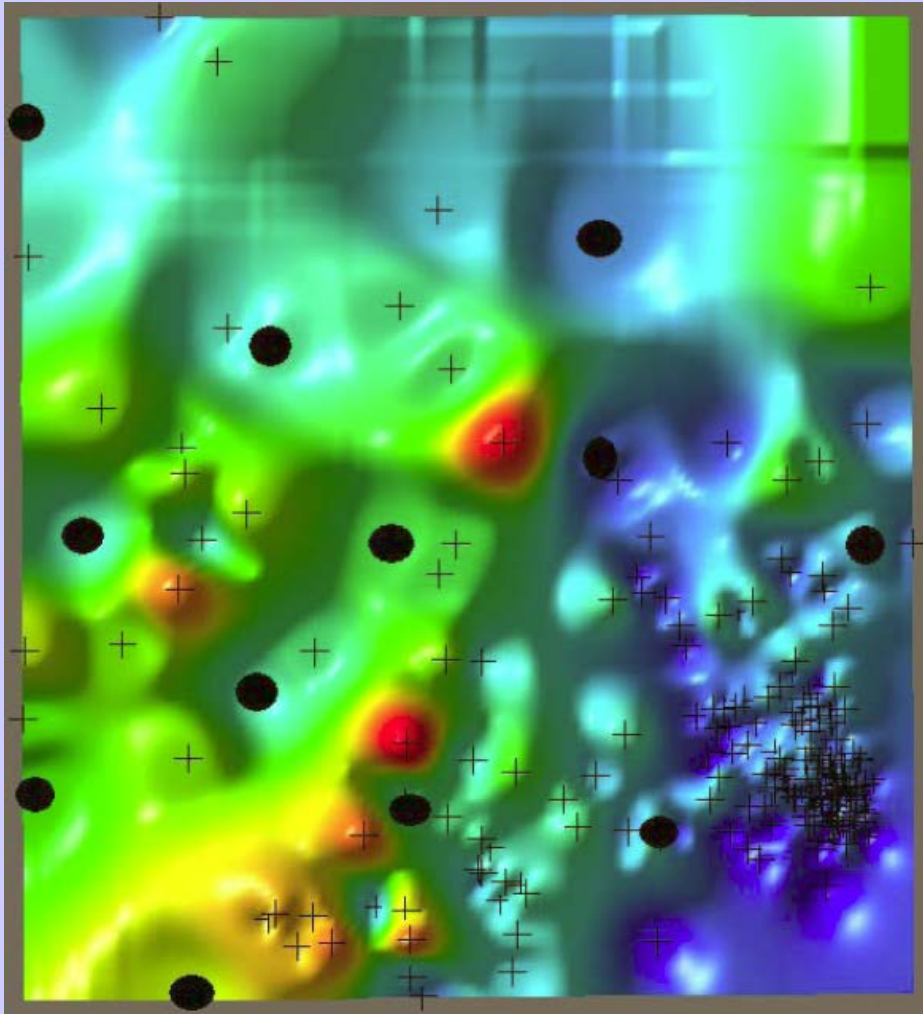
a) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ b) CaAl_4O_7 c) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ d) $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ e) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ f) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ g) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ h) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ i) $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ j) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 

Правило Парсимонии Полинга в действии



(А как это работает?)

[http://mariovalle.name/
CrystalFp/index.php](http://mariovalle.name/CrystalFp/index.php)

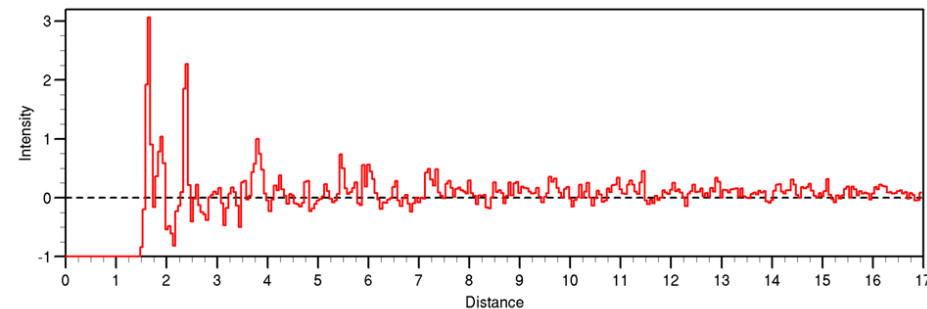


A pseudo-diffraction like method

$$\text{Fing}(\mathbf{R}) = \sum_i Z_i \sum_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \frac{Z_j}{4\pi R_{ij}^2 \frac{N_{uc}}{V_{uc}}}$$

This structure fingerprint is sampled on X to provide the coordinate values.

The fingerprint is cut at a user defined distance to provide 100-400 coordinate values



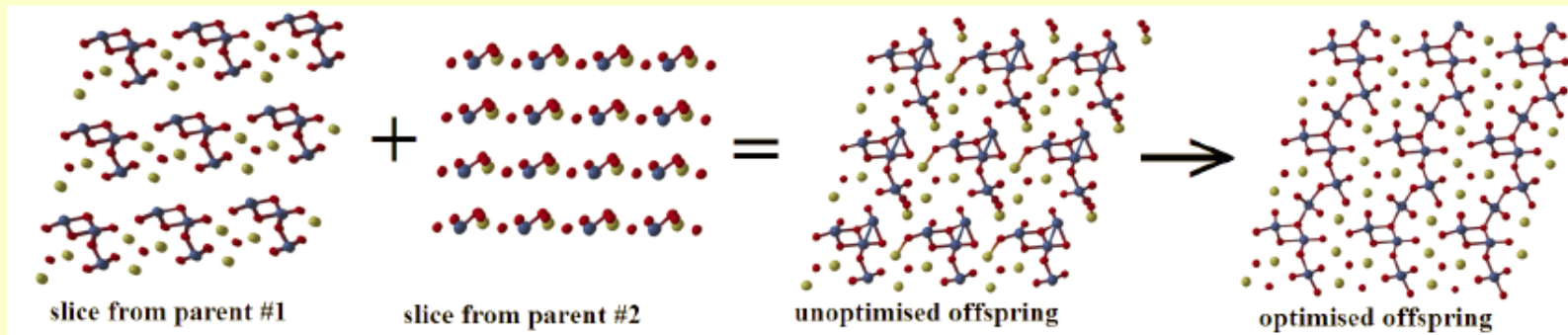
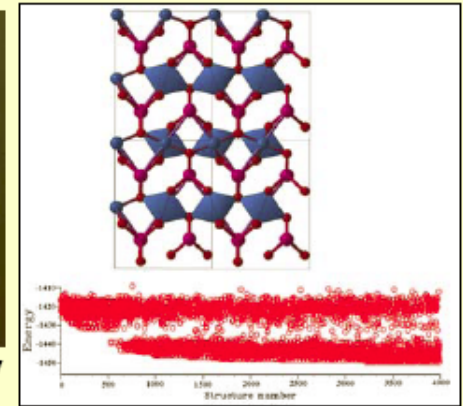
USPEX

(Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

- (Random) initial population
- New generation is produced from the best current structures

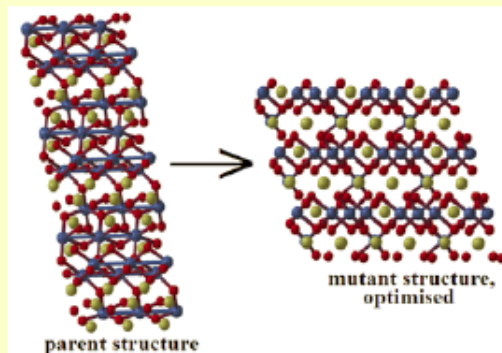


Dr. Andriy Lyakhov

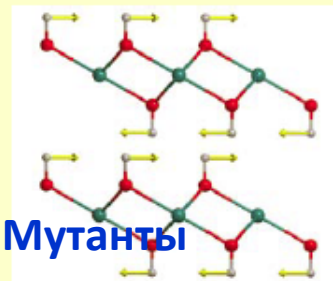


(1) Heredity

Наследники (дети)

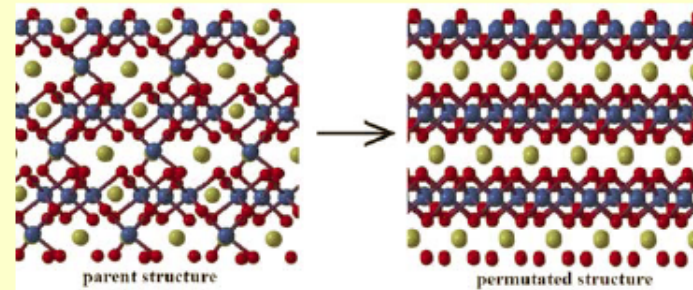


(2) Lattice mutation



(3) Coordinate mutation

Мутанты



(4) Permutation

Перестановки

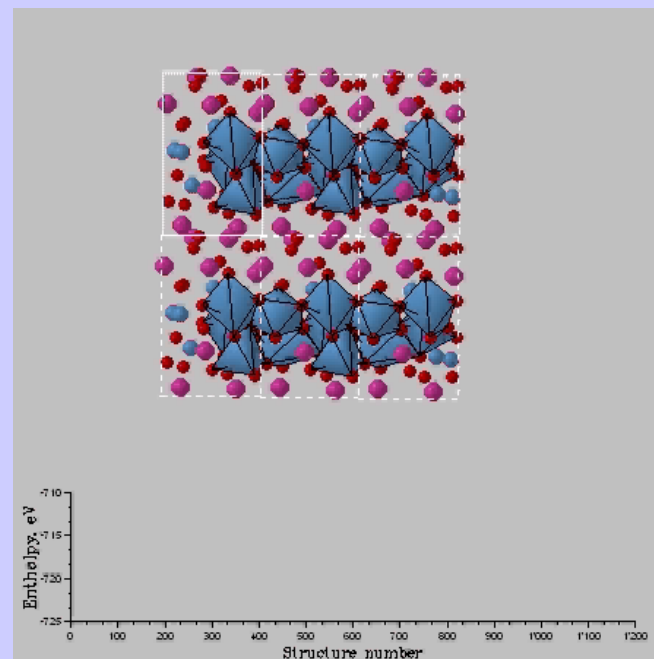
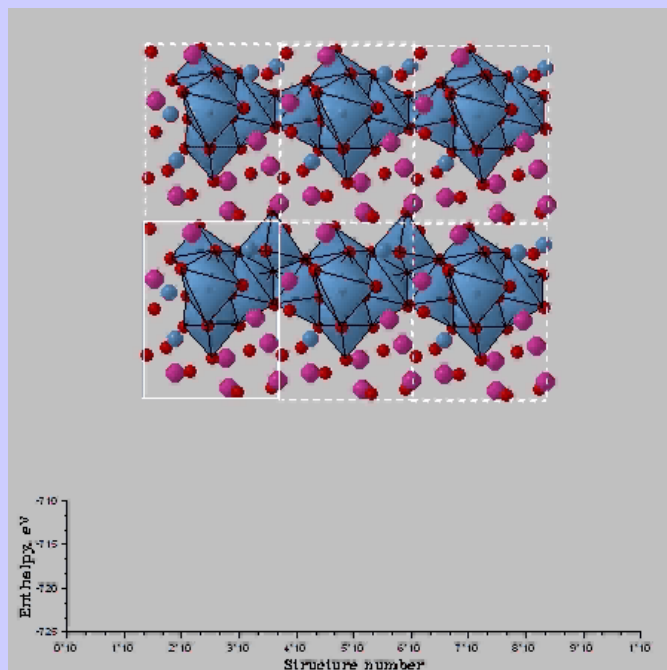
ИТОГО по USPEX-y

- 1) не делается никаких предварительных допущений о структуре изучаемого соединения;
- 2) поиск энергетического минимума включает в себя элемент «обучения»: расчет фокусируется на тех областях пространства поиска, в которых уже обнаружены энергетически интересные структуры;
- 3) новые поколения структур генерируются из лучших структур прежнего поколения при помощи особых операций («мутации», «наследники» и др.), что позволяет сохранять значительную часть структурной информации от «энергетически удачных особей».

ИТОГО по USPEX-у

4) Таким образом, алгоритм напоминает естественную эволюцию живого мира: выживание и право на производство потомства даются самым выгодным структурам.

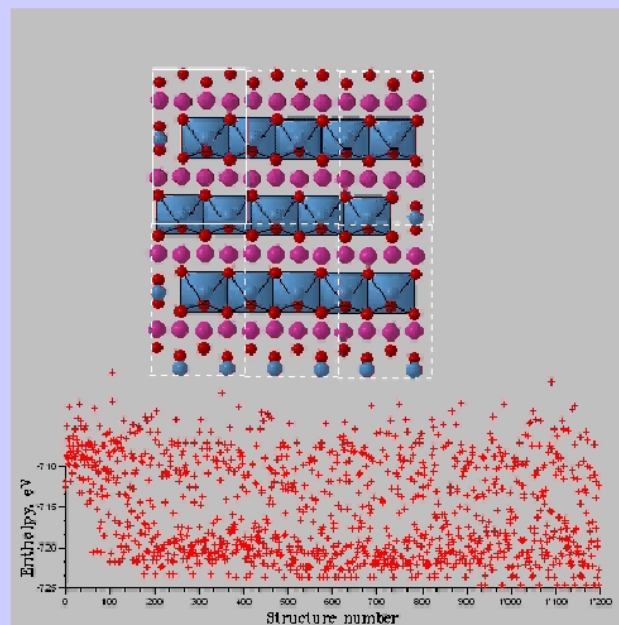
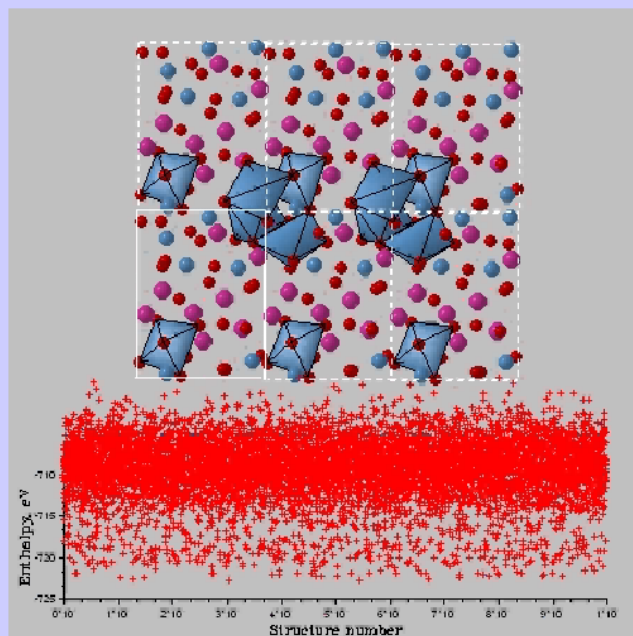
5) За счет этого время перебора и поиска уменьшается на много порядков



ИТОГО по USPEX-у

4) Таким образом, алгоритм напоминает естественную эволюцию живого мира: выживание и право на производство потомства даются самым выгодным структурам.

5) За счет этого время перебора и поиска уменьшается на много порядков



ИТОГО по USPEX-y

б) Нельзя утверждать, что появление эволюционных механизмов позволяет уже сейчас решить все без исключения задачи, входящие в круг кристаллохимических интересов: затруднительно этим методом отдать предпочтение «левой» или «правой» модификации одного и того же соединения, обладающими одинаковыми структурными энергиями.

Топологический
отбор



Симметричный
анализ



Конструирование
пробных
структур на основе
к-х критериев



Эмпирическое
уточнение
пробных структур



*Позволяет уменьшить число
анализируемых вариантов*

*Требует создания
пробной структуры*

*Позволяет еще больше
уменьшить число
анализируемых вариантов*

*Требует создания
пробной структуры*

*Позволяет сконструировать
пробную кристаллохимически
непротиворечивую
кристаллическую структуру*

*На основании геометрических
критериев и условий валентного
баланса позволяет уточнить
расположение атомов
в пробной структуре*

Можно ли получить этим методом АБСОЛЮТНО выгодную структуру при заданных РТ-условиях?

НЕТ

НЕТ

НЕТ

НЕТ



Атомистическое
полуэмпирическое
моделирование



Квантово-
химическое
моделирование



Эволюционные
принципы
моделирования

*В большинстве случаев
требуется пробная структура
для оптимизации. Нет уверенности
что найденный минимум энергии
является глобальным*

*В большинстве случаев
требуется пробная структура
для оптимизации. Нет уверенности
что найденный минимум энергии
является глобальным*

*Атомистические и
квантовохимические
расчеты с эволюционным
анализом опробуемых структур.
Нахождение глобального минимума*

Можно ли получить этим методом АБСОЛЮТНО выгодную структуру при заданных РТ-условиях?

НЕТ

НЕТ

Да?



Машина может

- ✓ Предсказывать
- ✓ Запоминать
- ✓ Воспроизводить
- ✓ Выбирать лучшее

Машина не может

- Создавать новое
- Резко поумнеть
- Выйти за рамки задачи

Похоже на студентов, не так ли?

Как ищут новые материалы

- 1) Хорошо забытое старое (поиск по базам данных) и моделирование функциональных характеристик
- 2) Моделирование новых структур используя известные структурные типы
- 3) Методы эволюционного моделирования
- 4) Методы машинного обучения для предсказания корреляций
состав-структура-свойство

Алгоритмы машинного обучения в кристаллохимии

к.х.н., в.н.с. Марченко Екатерина Игоревна

Кафедра кристаллографии геологического факультета МГУ,
Лаборатория Новых материалов для солнечной энергетики
факультета Наук о материалах МГУ
marchenko-ekaterina@bk.ru

http://cryst.geol.msu.ru/courses/tsk2/2021_11.pdf

<https://cloud.mail.ru/public/Ym59/dFDj8j3Q9>

Что еще почитать



ХИМИЯ

КАК КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРЕДСКАЗЫВАЕТ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

В. С. УРУСОВ

*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

<http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/urusov2.pdf>

Что еще почитать

Computer Modelling in Inorganic Crystallography

Edited by
C. R. A. Catlow

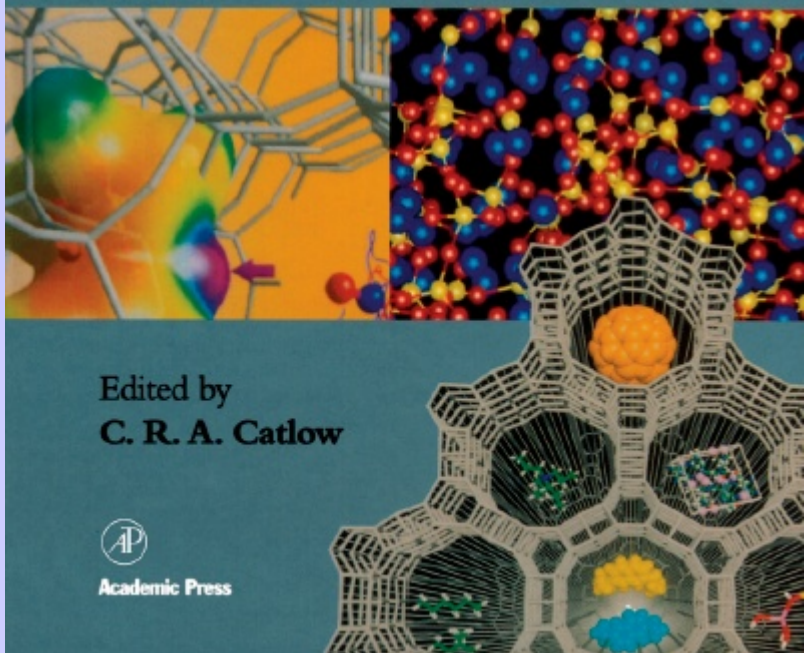


Academic Press

ACADEMIC PRESS

San Diego. London. **Boston**

New York. Sydney. Tokyo. Toronto

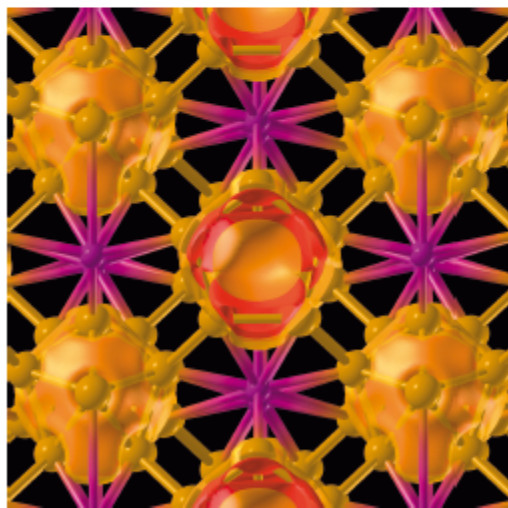


Что еще почитать

Edited by Artem R. Oganov

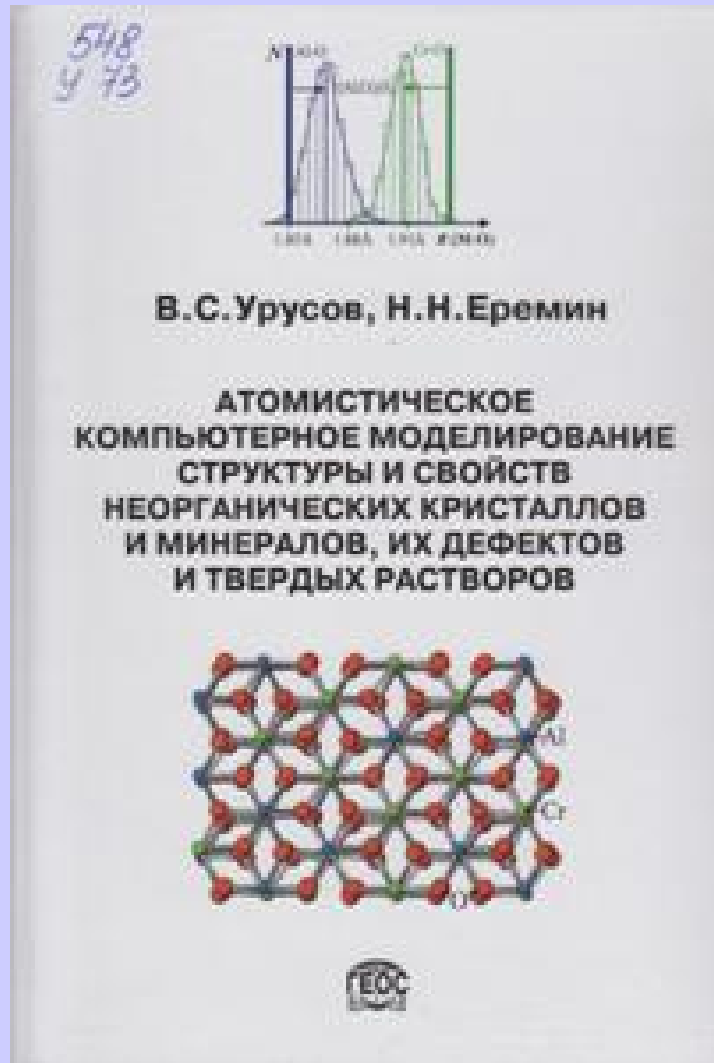
WILEY-VCH

Modern Methods of Crystal Structure Prediction



Modern Methods of Crystal Structure Prediction. Edited by Artem R. Oganov
Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-40939-6

Что еще почитать

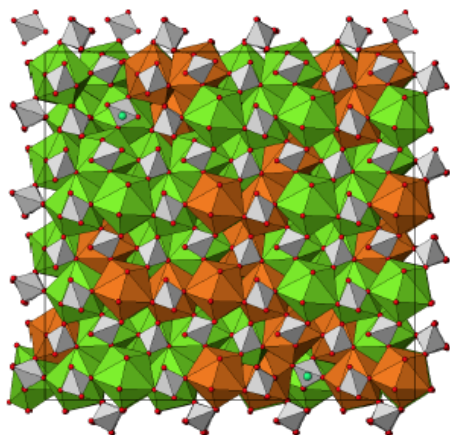


ГЕОС Москва, 2012. — С. 448. В книге излагается современное состояние нового научного направления - компьютерного моделирования структуры и свойств неорганических кристаллов (минералов), основанное в значительной степени на последних разработках авторов и их учеников. Приведены подробные сведения о физических основах и методологии атомистического (полуэмпирического) варианта компьютерного моделирования, как в чисто ионном, так и в частично ковалентном приближениях.

Основная литература на этот семестр

Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Еремина Т.А.

Современные методы
кристаллохимического прогноза.



Москва, 2024

2025 Современные методы кристаллохимического прогноза: учебно-методическое пособие

Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Еремина Т.А.

место издания *Книжный дом Университет Москва*,
ISBN 978-5-00247-088-4, 150 с.

2024 Современные методы кристаллохимического прогноза. Электронное издание сетевого распространения

Еремин Н.Н., Марченко Е.И., Еремина Т.А.

место издания Книжный дом Университет Москва,
ISBN 978-5-00247-081-5, 114 с.

Современные методы кристаллохимического прогноза: учебно-методическое пособие / Н.Н Еремин., Е.И. Марченко, Т.А. Еремина. – М.: «КДУ», 114 с.

URL: <https://bookonline.ru/node/78302>

doi: 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-081-5-2024-114.

