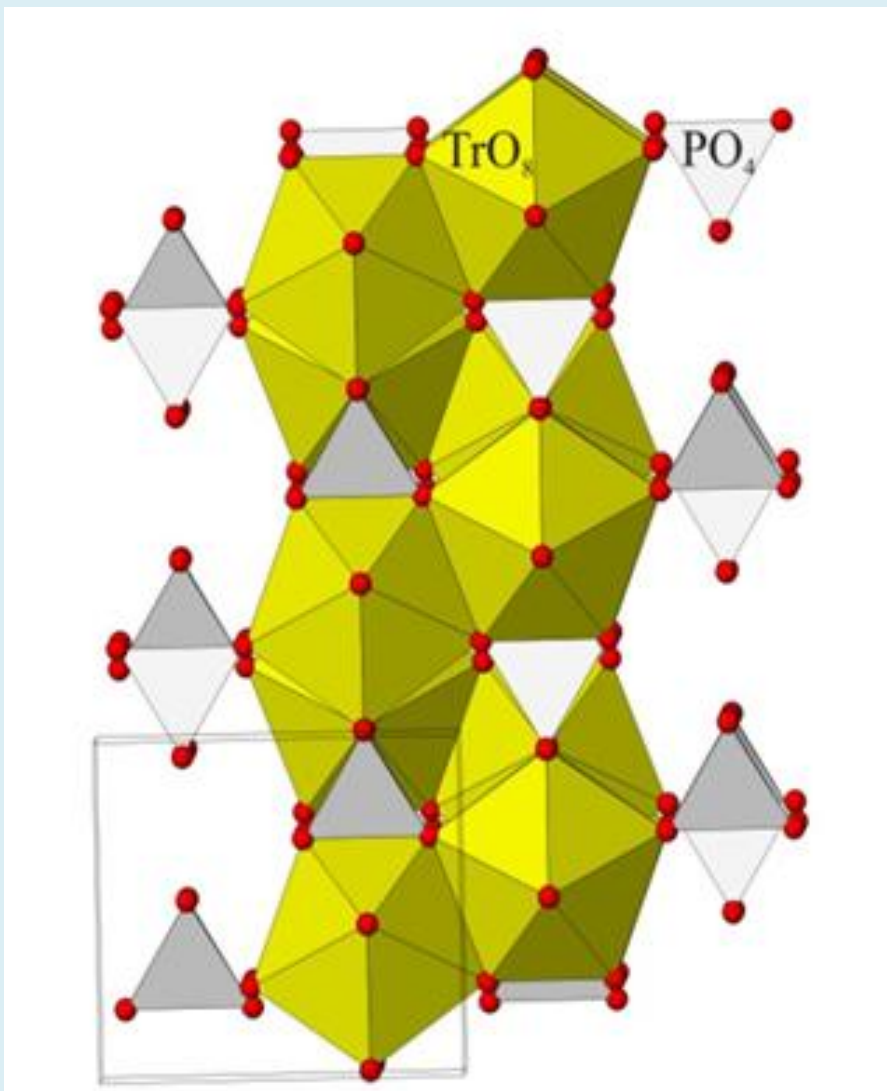


Занятие 3

*Уточнение модели потенциалов
для моделирования тербиевого
ксенотима $TbPO_4$ по
структурным данным*

Пример 2. Уточнение модели потенциалов для моделирования тербиевого ксенотима $TbPO_4$ по структурным данным и последующее оптимизационное моделирование физических и термодинамических свойств соединения при заданной температуре.



КСЕНОТИМ

$I4_1/amd$, $a = 6,88 \text{ \AA}$, $c = 6,03$, $Z = 4$

$P - O \approx 1.54 \text{ \AA}$

$\text{TR} - O \approx 2.30 - 2.39 \text{ \AA}$

$V \approx 21 - 24 \text{ \AA}^3$

fit relax opti conp compare dist prop phon nofreq

title

tb xenotime

end

cell

6.9319 6.9319 6.0606 90.0 90.0 90.0

space

141

frac

Tb core 0.000 0.000 0.00 1.6

P core 0.000 0.000 0.50 1.2

O core 0.0 0.3264 0.9092 -0.7

morse

P core O core 0.446152 3.263861 1.609157 0.0 15.0 0 0 0

O core O core 0.018716 1.374805 3.645169 0.0 15.0 0 0 0

Tb core O core 0.2316 2.008679 2.576750 0.0 15.0 1 1 1

temperature 300

shrink 2

cutd 3.0

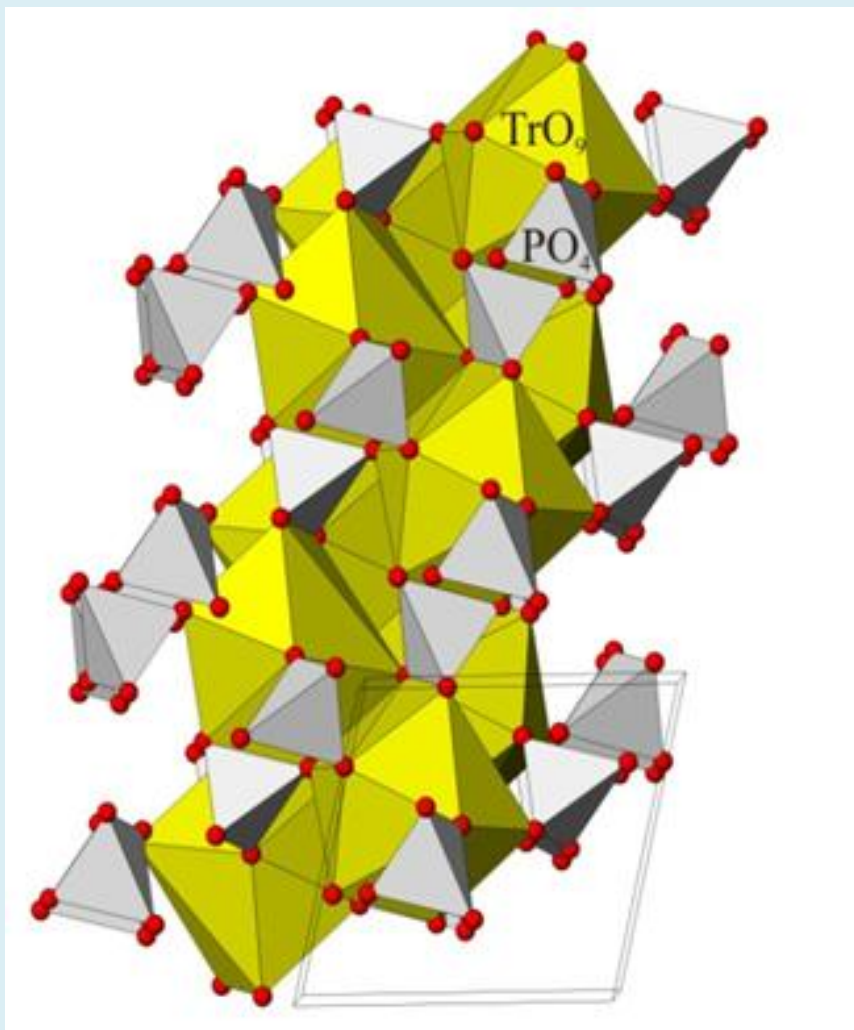
Файл с результатами для примера 2

Number of variables = 3 Number of observables = 4 ----- Observable no. Type Observable Weight Reference Confign ----- 1 Structure 6.931900 1000.0000 a 1 2 Structure 6.060600 1000.0000 c 1 3 Structure 0.326400 10000.0000 3 y 1 4 Structure 0.909200 10000.0000 3 z 1 ----- Variables : ----- Parameter No. Parameter Value Parameter Type Species ----- 1 0.231600 Morse De 2 2.008679 Morse a0 3 2.576750 Morse r0 -----	Выдача переменных параметров потенциала, подлежащих уточнению и экспериментальной информации, которая будет использоваться для уточнения параметров потенциала Tb-O.
Start of fitting : Cycle: 0 Sum sqs: 0.133998 Gnorm: 143.907414 CPU: 2.808 ** Hessian calculated ** Cycle: 1 Sum sqs: 0.006618 Gnorm: 1.769953 CPU: 9.344 Cycle: 2 Sum sqs: 0.005024 Gnorm: 2.569888 CPU: 12.215 Cycle: 3 Sum sqs: 0.004979 Gnorm: 0.042922 CPU: 16.942 **** Fit completed successfully **** Final sum of squares = 0.004979 Final gradient norm = 0.042922 Final values of parameters : ----- Parameter No. Parameter Parameter Parameter Type Species Original Final ----- 1 0.231600 0.231323 Morse De 2 2.008679 2.009882 Morse a0 3 2.576750 2.571917 Morse r0 -----	Результаты уточнения параметров потенциала Tb-O.

Start of bulk optimisation : Cycle: 0 Energy: -73.424592 Gnorm: 1.891984 CPU: 17.394 ** Hessian calculated ** Cycle: 1 Energy: -73.427120 Gnorm: 0.011036 CPU: 17.472 **** Optimisation achieved **** Final energy = -73.42712026 eV Final Gnorm = 0.00018701	Проведение структурной оптимизации с нахождением энергетического минимума. Для каждого цикла фиксируется затраченное время счета.
Final cell parameters and derivatives : Density of cell = 5.790812 g/cm**3 Non-primitive lattice parameters : a = 6.932071 b = 6.932071 c = 6.060566 alpha= 90.000000 beta= 90.000000 gamma= 90.000000 Non-primitive cell volume = 291.232080 Angs**3	Конечные параметры элементарной ячейки.
Comparison of initial and final structures : Initial Final Difference Units Percent ----- Volume 291.219 291.232 0.012 Angs**3 0.00 a 6.931900 6.932071 0.000171 Angstroms 0.00 b 6.931900 6.932071 0.000171 Angstroms 0.00 c 6.060600 6.060566 -0.000034 Angstroms -0.00 alpha 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00 beta 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00 gamma 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00 1 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 1 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 1 z 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 2 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 2 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 2 z 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00 3 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00 3 y 0.326400 0.325700 0.000700 Fractional 0.21 3 z 0.909200 0.909274 0.000074 Fractional 0.01	Сравнение начальной и конечной геометрии структуры.

1 Tb core O core 4 2.3238 4 2.3925 ----- 2 P core O core 4 1.5465 ----- 3 O core Tb core 1 2.3238 1 2.3925 P core 1 1.5465 O core 1 2.4165 2 2.5782 1 2.8176 4 2.9754	Расчет межатомных расстояний для конечной оптимизированной геометрии структуры (выводятся расстояния до 3 Å включительно).
Elastic Constant Matrix: (Units=GPa) ----- Indices 1 2 3 4 5 6 ----- 1 230.1286 22.3027 63.7984 0.0000 0.0000 -0.0000 2 22.3027 230.1286 63.7984 0.0000 0.0000 0.0000 3 63.7984 63.7984 229.6143 0.0000 0.0000 0.0000 4 0.0000 0.0000 0.0000 51.1705 0.0000 -0.0000 5 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0000 51.1705 -0.0000 6 -0.0000 0.0000 0.0000 -0.0000 -0.0000 5.7133	Рассчитанная матрица упругих констант.
Mechanical properties : Convention : Reuss Voigt Hill ----- Bulk Modulus (GPa) = 109.14576 109.96338 109.55457 Shear Modulus (GPa) = 21.09882 57.60902 39.35392 ----- Velocity S-wave (km/s) = 1.90880 3.15410 2.60690 Velocity P-wave (km/s) = 4.86889 5.67924 5.28960 ----- Youngs Moduli (GPa) = 212.303 212.303 197.366 Poissons Ratio (x) = 0.02155 0.25274 Poissons Ratio (y) = 0.02155 0.25274 Poissons Ratio (z) = 0.27186 0.27186	Рассчитанные механические свойства: модули всестороннего сжатия, сдвига, Юнга, отношение Пуассона, скорости прохождения акустических колебаний через материал.

Static dielectric constant tensor : x y z x 2.10705 -0.00000 -0.00000 y -0.00000 2.10705 -0.00000 z -0.00000 -0.00000 1.83423 ----- Static refractive indices : ----- 1 = 1.35434 2 = 1.45157 3 = 1.45157	Статическая матрица диэлектрических констант и показатели преломления
Phonon properties (per mole of unit cells): Temperature = 300.000 K Zero point energy = 0.803806 eV Entropy = 0.002475 eV/K = 238.761 J/(mol.K) Helmholtz free-energy = -72.96 eV = -7039.90 kJmol-1 Free energy (equipartition) = -73.109029 eV - T*S (equipartition) = -0.612581 eV Uvib (equipartition) = 0.930672 eV Mean kinetic energy = 0.602761 eV Heat capacity - const volume = 0.002365 eV/K = 228.206211 J/(mol.K)	Рассчитанные термодинамические свойства для 300K.



МОНАЦИТ

$P2_1/n$, $a = 6,78 \text{ \AA}$, $b = 6,99 \text{ \AA}$,
 $c = 6,445 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 38'$, $Z = 4$.

$P - O \approx 1.52 - 1.54 \text{ \AA}$
 $TR - O \approx 2.40 - 2.80 \text{ \AA}$
 $V \approx 29 - 33 \text{ \AA}^3$

Монациты



Ксенотимы



Рабдофаны



Полиморфные модификации TRPO_4 фосфатов. Существующие в природе и синтезированные кристаллические структуры выделены темным цветом.

TABLE 2: Potential Parameters of Eq 4 Derived from Binary Oxides^a

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (Å ⁻²)	r_0 (Å)	C_{ij} (eV Å ¹²)
Li ^{0.6} -O ^{-1.2}	0.001114	3.429506	2.681360	1.0
Na ^{0.6} -O ^{-1.2}	0.023363	1.763867	3.006315	5.0
K ^{0.6} -O ^{-1.2}	0.011612	2.062605	3.305308	5.0
Be ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.239919	2.527420	1.815405	1.0
Mg ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.038908	2.281000	2.586153	5.0
Ca ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.030211	2.241334	2.923245	5.0
Sr ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.019623	1.886000	3.328330	3.0
Ba ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.065011	1.547596	3.393410	5.0
Sc ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.000333	3.144445	3.200000	2.6
Ti ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.024235	2.254703	2.708943	1.0
Zr ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.206237	2.479675	2.436997	1.0
Cr ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.399561	1.785079	2.340810	1.0
Mn ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.029658	1.997543	2.852075	3.0
Fe ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.078171	1.822638	2.658163	2.0
Fe ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.418981	1.620376	2.382183	2.0
Co ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.012958	2.361272	2.756282	3.0
Ni ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.029356	2.679137	2.500754	3.0
Cu ^{0.6} -O ^{-1.2}	0.090720	3.802168	2.055405	1.0
Ag ^{0.6} -O ^{-1.2}	0.088423	3.439162	2.265956	1.0
Zn ^{1.2} -O ^{-1.2}	0.001221	3.150679	2.851850	1.0
Al ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.361581	1.900442	2.164818	0.9
Si ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.340554	2.006700	2.100000	1.0
Ge ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.158118	2.294230	2.261313	5.0
Sn ^{2.4} -O ^{-1.2}	0.079400	2.156770	2.633076	3.0
P ^{3.0} -O ^{-1.2}	0.831326	2.585833	1.800790	1.0
Nd ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.014580	1.825100	3.398717	3.0
Gd ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.000132	2.013000	4.351589	3.0
Er ^{1.8} -O ^{-1.2}	0.040448	2.294078	2.837722	3.0
O ^{-1.2} -O ^{-1.2}	0.042395	1.379316	3.618701	22.0 ^b

TABLE 1. Crystal data and results of structure refinements for monazite structure phases

Phases	Monazite*	La(PO ₄)	Ce(PO ₄)	Pr(PO ₄)	Nd(PO ₄)	Sm(PO ₄)	Eu(PO ₄)	Gd(PO ₄)
Unit cells by least squares (unconstrained)								
a (Å)	6.7902(10)	6.8313(10)	6.7880(10)	6.7596(8)	6.7352(10)	6.6818(12)	6.6613(10)	6.6435(9)
b (Å)	7.0203(6)	7.0705(9)	7.0163(8)	6.9812(10)	6.9500(9)	6.8877(9)	6.8618(9)	6.8414(10)
c (Å)	6.4674(7)	6.5034(9)	6.4650(7)	6.4344(9)	6.4049(8)	6.3653(9)	6.3491(8)	6.3281(6)
α (°)	90.007(8)	89.993(11)	89.997(9)	89.997(11)	90.004(10)	89.982(11)	90.005(11)	90.013(9)
β (°)	103.38(1)	103.27(1)	103.43(1)	103.53(1)	103.68(1)	103.86(1)	103.96(1)	103.976(9)
γ (°)	89.989(9)	89.981(11)	90.011(10)	89.979(10)	89.967(11)	89.979(12)	89.975(12)	89.983(11)
No. collected	3541	1945	1910	1884	1860	1812	1797	1778
No. unique	945	891	943	861	851	827	819	811
No. > 3σ _i	774	790	717	753	763	732	712	710
R _{merge}	0.012	0.014	0.011	0.012	0.010	0.013	0.012	0.011
R	0.015	0.017	0.014	0.016	0.015	0.016	0.016	0.016
R _w	0.023	0.026	0.019	0.021	0.017	0.019	0.019	0.019
Largest peaks on difference maps (e/Å ³)								
(+)	0.741	0.897	0.653	0.971	0.841	0.885	1.039	1.073
(-)	0.704	1.023	0.632	1.276	0.995	1.236	0.884	1.265
Atomic positions								
RE x	0.28152(4)	0.28154(2)	0.28182(2)	0.28177(2)	0.28178(3)	0.28153(3)	0.28152(3)	0.28150(3)
y	0.15929(4)	0.16033(2)	0.15914(2)	0.15862(3)	0.15806(3)	0.15638(3)	0.15595(3)	0.15529(3)
z	0.10006(4)	0.10068(2)	0.10008(2)	0.09988(2)	0.09950(3)	0.09813(3)	0.09757(3)	0.09695(3)
B (Å ²)	0.329(4)	0.294(3)	0.431(3)	0.351(3)	0.280(3)	0.228(3)	0.193(3)	0.306(3)
P x	0.3048(2)	0.3047(1)	0.3047(1)	0.3040(1)	0.3037(1)	0.3034(2)	0.3029(1)	0.3031(2)
y	0.1630(2)	0.1639(1)	0.1635(1)	0.1630(1)	0.1626(1)	0.1618(2)	0.1615(1)	0.1612(2)
z	0.6121(2)	0.6121(1)	0.6124(1)	0.6127(1)	0.6127(1)	0.6130(2)	0.6130(1)	0.6131(2)
B (Å ²)	0.31(2)	0.33(1)	0.51(1)	0.36(1)	0.30(1)	0.25(2)	0.24(1)	0.38(2)
O1 x	0.2501(5)	0.2503(4)	0.2508(4)	0.2498(4)	0.2502(4)	0.2499(5)	0.2513(4)	0.2539(5)
y	0.0068(5)	0.0077(4)	0.0055(4)	0.0051(4)	0.0046(4)	0.0020(5)	0.0012(4)	0.0013(5)
z	0.4450(5)	0.4477(4)	0.4458(4)	0.4441(4)	0.4430(4)	0.4405(5)	0.4409(4)	0.4385(5)
B (Å ²)	0.63(6)	0.78(4)	0.93(4)	0.69(4)	0.67(5)	0.57(6)	0.68(5)	0.80(6)
O2 x	0.3814(5)	0.3799(4)	0.3811(4)	0.3816(4)	0.3815(4)	0.3822(5)	0.3833(4)	0.3837(5)
y	0.3307(6)	0.3315(3)	0.3320(3)	0.3327(4)	0.3331(4)	0.3341(5)	0.3350(4)	0.3346(5)
z	0.4975(6)	0.4964(4)	0.4982(4)	0.4990(4)	0.4987(4)	0.5008(5)	0.5017(4)	0.5024(5)
B (Å ²)	0.69(6)	0.61(4)	0.80(4)	0.67(4)	0.61(4)	0.57(5)	0.52(5)	0.66(5)
O3 x	0.4742(6)	0.4748(4)	0.4745(4)	0.4744(4)	0.4747(4)	0.4748(5)	0.4743(4)	0.4729(5)
y	0.1070(6)	0.1071(4)	0.1054(4)	0.1046(4)	0.1040(4)	0.1025(5)	0.1022(4)	0.1016(5)
z	0.8037(6)	0.8018(4)	0.8042(4)	0.8057(4)	0.8073(4)	0.8102(5)	0.8116(4)	0.8126(5)
B (Å ²)	0.73(6)	0.63(4)	0.84(4)	0.63(4)	0.62(5)	0.56(5)	0.53(5)	0.62(5)
O4 x	0.1274(5)	0.1277(3)	0.1268(3)	0.1260(4)	0.1249(4)	0.1217(5)	0.1204(4)	0.1187(5)
y	0.2153(5)	0.2168(3)	0.2164(4)	0.2150(4)	0.2153(4)	0.2125(5)	0.2135(4)	0.2138(5)
z	0.7104(6)	0.7101(4)	0.7108(4)	0.7120(4)	0.7127(4)	0.7113(5)	0.7119(5)	0.7131(5)
B (Å ²)	0.63(6)	0.66(4)	0.77(4)	0.62(4)	0.52(4)	0.57(5)	0.48(4)	0.67(5)

* Natural sample.

TABLE 2. Crystal data and results of structure refinements for xenotime structure phases

Phases	Xenotime*	Tb(PO ₄)	Dy(PO ₄)	Ho(PO ₄)	Er(PO ₄)	Tm(PO ₄)	Yb(PO ₄)	Lu(PO ₄)
Unit cells by least squares (unconstrained)								
<i>a</i> (Å)	6.8951(6)	6.9319(12)	6.9046(12)	6.8772(8)	6.8510(13)	6.8297(7)	6.8083(9)	6.7848(14)
<i>b</i> (Å)	6.8943(5)	6.9299(11)	6.9057(9)	6.8773(12)	6.8505(16)	6.8290(10)	6.8103(6)	6.7807(10)
<i>c</i> (Å)	6.0276(6)	6.0606(11)	6.0384(6)	6.0176(8)	5.9968(10)	5.9798(10)	5.9639(5)	5.9467(6)
α (°)	89.993(7)	90.016(14)	90.013(9)	90.004(13)	89.986(16)	90.009(12)	89.987(7)	89.969(10)
β (°)	90.012(8)	89.997(14)	90.019(12)	89.991(10)	89.963(14)	89.967(11)	89.997(9)	90.008(12)
γ (°)	90.018(7)	89.997(13)	90.006(13)	89.988(13)	90.026(17)	89.996(10)	90.019(9)	90.010(14)
No. collected	919	924	922	903	891	884	890	1046
No. unique	145	135	134	132	130	129	128	151
No. > 3 σ _i	109	113	112	111	108	107	97	119
<i>R</i> _{merge}	0.018	0.010	0.011	0.014	0.014	0.020	0.013	0.016
<i>R</i>	0.016	0.009	0.008	0.015	0.012	0.017	0.013	0.009
<i>R</i> _w	0.028	0.019	0.019	0.021	0.022	0.026	0.033	0.012
Largest peaks on difference maps (e/Å³)								
(+)	0.624	0.464	0.496	0.669	1.105	0.934	0.817	0.978
(-)	0.766	0.498	0.537	1.283	0.922	1.187	0.734	0.802
Atomic positions								
RE <i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>y</i>	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
<i>z</i>	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
<i>B</i> (Å ²)	0.455(7)	0.350(4)	0.346(4)	0.049(6)	0.406(7)	0.104(7)	0.28(1)	0.245(2)
P <i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>y</i>	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
<i>z</i>	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375	0.375
<i>B</i> (Å ²)	0.62(2)	0.43(2)	0.43(2)	0.26(4)	0.48(4)	0.14(4)	0.50(7)	0.31(2)
O <i>x</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>y</i>	0.0753(6)	0.0764(5)	0.0760(6)	0.0757(8)	0.0743(9)	0.072(1)	0.074(1)	0.0735(4)
<i>z</i>	0.2158(6)	0.2175(5)	0.2162(6)	0.2165(8)	0.216(1)	0.213(1)	0.215(1)	0.2138(4)
<i>B</i> (Å ²)	0.94(6)	0.60(5)	0.61(5)	0.38(8)	0.65(9)	0.3(1)	0.5(1)	0.52(4)

* Natural sample.

Задание

1. Для своей формулы оптимизировать набор потенциалов на основе известной структурной информации
(с зарядами $P=1,39$, $O=-0,835$, $TR=1,95$) либо ($P=1,44$ $O=-0,86$ $Tr=2,0$)
2. Рассчитать гипотетическую структуру второй модификации.
3. Для обеих структур рассчитать матрицу упругих констант, температурную зависимость энтропии от 0 до 1500 К
4. Сравнить энергии обеих модификаций при температуре от 0 до 1500 К и P от 0 до 10 ГПа. Построить P - T диаграмму.
5. Сделать cif файлы для конечной геометрии обеих структур
6. Приготовить презентацию с результатами. Устные выступления оцениваются.

Хафиззода – $NdPO_4$ Гулмирзоева – $GdPO_4$ Доруев – $TbPO_4$

Мирзозода – $DyPO_4$ Неъматова – $HoPO_4$ Раджабова - $TmPO_4$

Рауфов - $CePO_4$ Рахмонова - $ErPO_4$

Сулайманова - $TmPO_4$ Файзуллозода - $YbPO_4$ Хотами - $LuPO_4$

Шарипова - $LaPO_4$ Шокиров - $TbPO_4$ Шомуродзода - $HoPO_4$