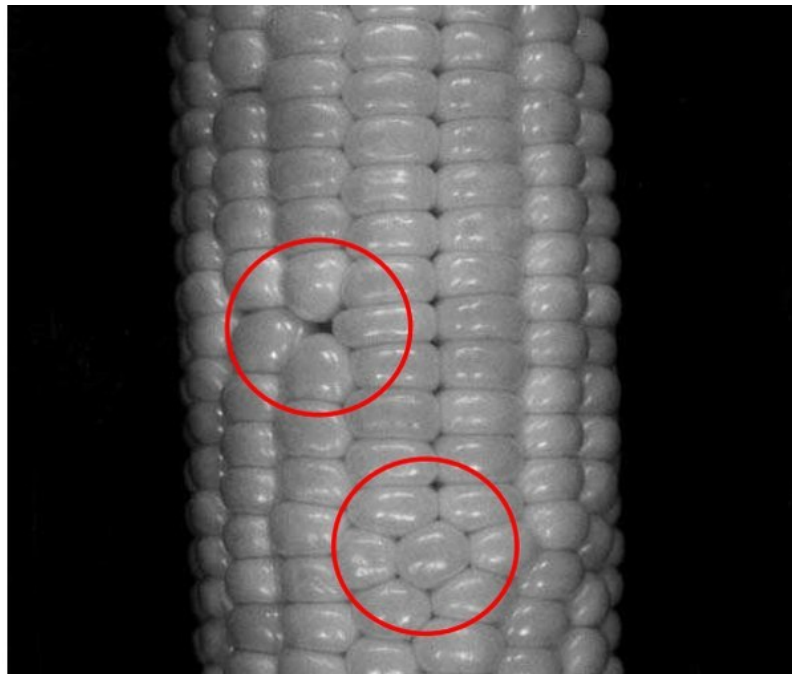


Занятие 4

Расчет собственных и примесных
дефектов в структуре



В настоящее время математический аппарат теоретической кристаллохимии позволяет во многих случаях *заменять физический эксперимент математическим.*

Качественный скачок повышения быстродействия компьютеров в первые два десятилетия XXI-ого века позволил перейти к предсказанию кристаллических структур не только соединений с фиксированной стехиометрией, *но и протяженных твердых растворов, которыми являются все природные минералы без исключения*, причем как методами «из первых принципов», так и полуэмпирическими методами межатомных потенциалов.

Круг решаемых задач:

- моделирование полиморфных переходов,
- *оценка пределов изоморфных замещений и свойств смешанных кристаллов,*
- предсказание свойств еще не синтезированных соединений,
- создание реалистичной картины строения глубинных геосфер.

1) Реальный кристалл **всегда** представляет собой изоморфную смесь разнообразных химических элементов в кристаллографически - эквивалентных атомных позициях.

**Эффект
улавливания
микропримеси**

Природа боится
чистоты

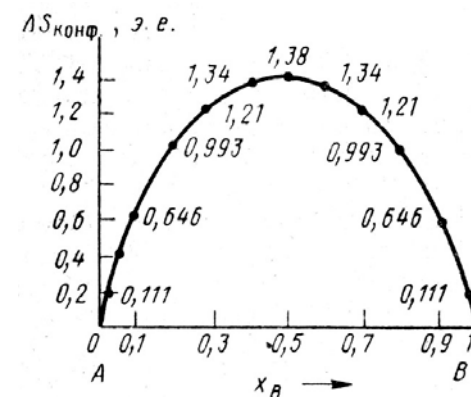


Ормонт
Борис Филиппович



В пылинке или капле,
как в микрокосмосе,
отражается общий
состав космоса

Вернадский В.И.



Точечным дефектом называется искажение структуры, малое во всех трех измерениях, локализованное в области кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов. Точечные дефекты подразделяются на **собственные и примесные**. К собственным относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междоузельные атомы, френкелевские пары (вакансия + междоузельный атом), антиструктурные дефекты (атомы, «перепутавшие» подрешетки), а также небольшие комплексы упомянутых дефектов.

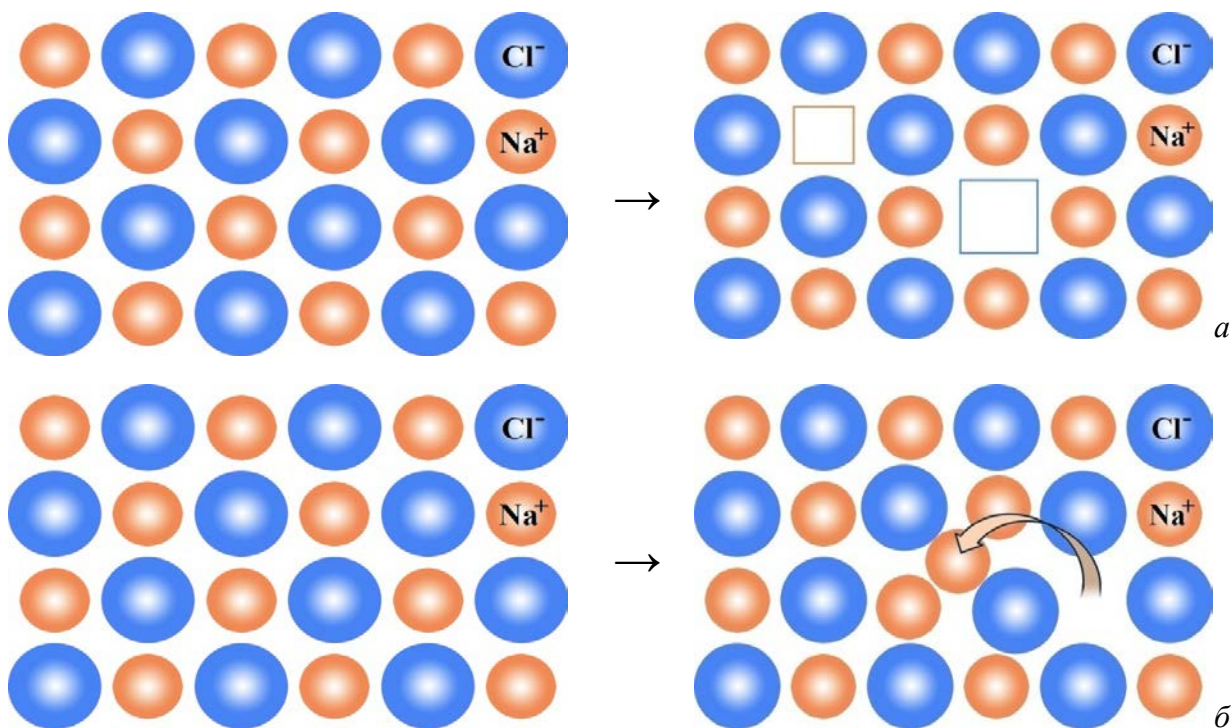
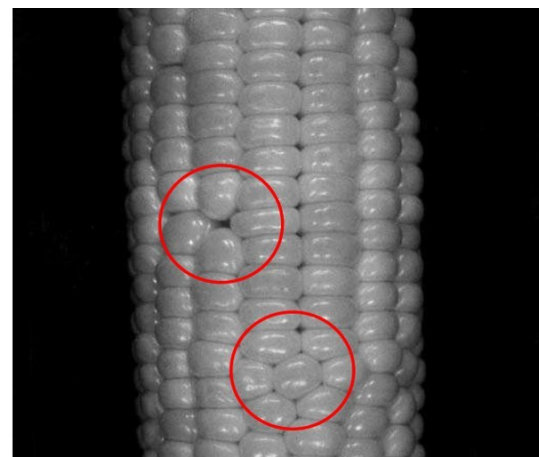


Рис. 1-5. Схема образования ассоциата по Шоттки (а) и катионной пары Френкеля (б) на примере кристалла NaCl [Еремин и др., 2018].

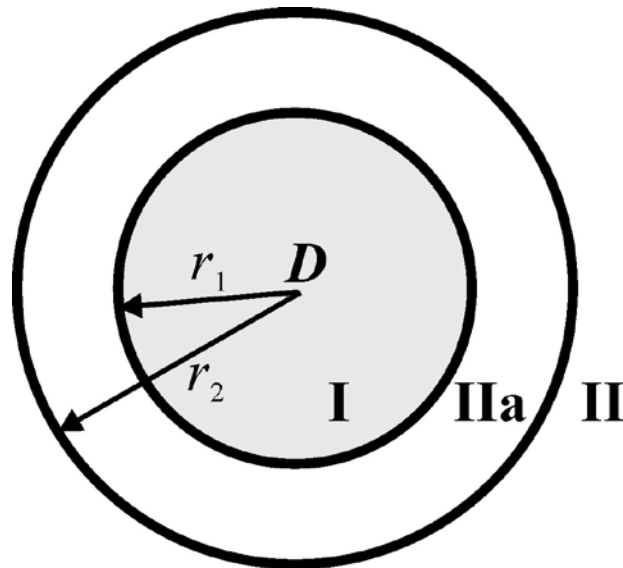


Дефект Френкеля
в кукурузе



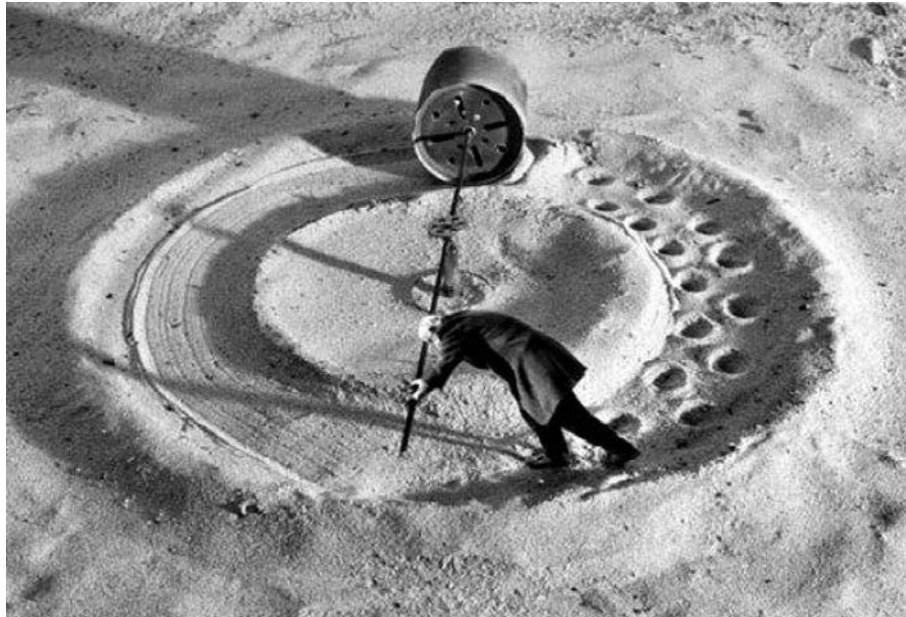
Для расчета собственных и примесных точечных дефектов в кристаллических структурах используется формализм «вложенных сфер» (*two-region strategy*): точечный дефект кристаллической структуры D и прилегающая к нему область дефекта I участвуют в процедуре минимизации энергии межатомного взаимодействия в пределах данной области. Все симметричные взаимосвязи внутри этой области снимаются, таким образом, смещения атомов являются независимыми друг от друга. Никаких требований на электронейтральность области I также не накладывается, что позволяет рассчитывать локально-заряженные области.

Промежуточная область IIa играет роль экранирующего слоя эффективного заряда области дефекта в том случае, если он не равен нулю. Сама кристаллическая матрица остается при этом электронейтральной.



Для корректного расчета энергии точечного дефекта достаточно использовать величину r_1 около 6-7 Å (150-300 атомов), а экранирующий слой ($r_2 - r_1$) толщиной около 10 Å (1500-2000 атомов). При таких параметрах области дефекта расчет энергетически наиболее выгодной атомной конфигурации области I на современном компьютере осуществляется в течение первых минут, разумеется, лишь в случае существования энергетического минимума и корректности поставленной задачи.

Использование сфер большего радиуса является в большинстве случаев **нецелесообразным и даже бессмысленным**, так как при этом увеличивается только расчетное время, а не точность расчета.



Расчет собственных дефектов

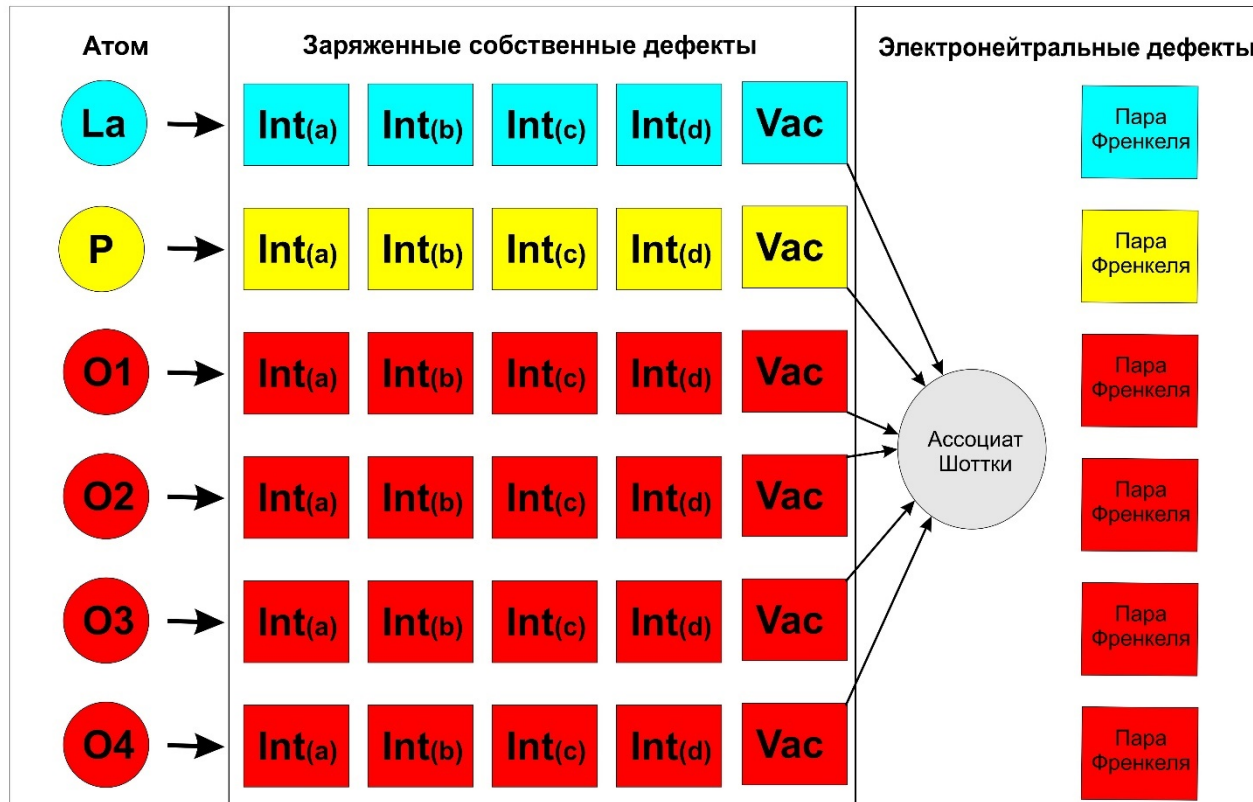
Энергию **дефекта Шоттки** можно определить как сумму энергий всех вакансий плюс энергия удаляемой электронейтральной структурной формулы. Энергия **пары Френкеля** – есть сумма энергий вакансии и соответствующей **интерстиции** в междоузельной позиции. Чтобы сравнить эти энергии между собой необходимо нормировать суммарную энергию дефекта на один атомный объем.

Для расчета интерстиций и пар Френкеля необходим предварительный кристаллохимический анализ структуры на предмет наиболее выгодных позиций для атомов внедрения.

Анализ структуры монацита показывает, что наилучшими возможными позициями для атомов внедрения являются четыре неэквивалентные позиции, фиксированные в структуре центрами инверсии $\bar{1}$:
 a (0.5 0.5 0.5), b (0.5 0.5 0.0), c (0.5 0.0 0.5) и d 0.0 0.5 0.5.

Расчет собственных дефектов

Для каждого независимого атома необходимо произвести серию расчетов как промежуточных заряженных дефектов (существующих в локальной области кристаллического пространства), так и электронейтральных ассоциатов в соответствии с рисунком.



Расчет собственных дефектов

Для расчета дефектов в входной файл задачи добавляются команды:

opti conp compare dist defect	Описание задачи: <i>opti</i> – проведение оптимизации структуры; <i>conp</i> – режим оптимизации, разрешающий варьирование и координатами атомов и параметрами ячейки; <i>dist</i> – расчет межатомных расстояний для оптимизированной геометрии структуры; <i>compare</i> – сравнение стартовой и конечной геометрии структуры. defect – запустить расчет дефектной области после структурной оптимизации
centre	Задание позиции центра дефекта (возможно использовать атомную метку или координаты). Например: centre P centre 0.5 0.5 0.5
size	Спецификация размера области дефекта. Например, size 8.5 18.5 - r_1 -8,5Å, r_2 -18,5 Å.
vacancy	Вакансия в позиции. Например: vacancy O – будет удаляться ближайший к центру дефекта атом кислорода.
interstitial	Спецификация атома внедрения. Необходимо указать тип и координаты. Например:
impurity	Замена атома одного сорта на другой. Например: impurity P La – внедрение атома фосфора в позицию лантана

Расчет собственных дефектов

Для **своего** соединения рассчитать:

- 1) энергии вакансий во всех кристаллографически неэквивалентных позициях, энергии атомов внедрения (в позициях a, b, c, d);
- 2) энергии TR, P и O пар Френкеля, ассоциата Шоттки, сравнить их между собой и определить наиболее выгодный механизм дефектообразования.
- 3) Представить результаты в виде таблицы:

Энергии вакансий								
Соединение	TR	P	O1	O2	O3	O4	O(ср)	Шоттки
LaPO ₄								
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>a</i> (0,5 0,5 0,5)								
Структура	TR		P		O(ср)			
TRPO ₄								
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>b</i> (0,5 0,5 0,0)								
Структура	TR		P		O(ср)			
TRPO ₄								
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>c</i> (0,5 0,0 0,5)								
Структура	TR		P		O(ср)			
TRPO ₄								
Энергии вхождения интерстициальных атомов в позицию <i>d</i> (0,0 0,5 0,5)								
Структура	TR		P		O(ср)			
TRPO ₄								
Энергии образования пары Френкеля								
Структура	TR		P		O			

Для **своего** соединения рассчитать:

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

Последовательность действий.

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.

ВАЖНО! Для Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

дефекты рассчитываются в гипотетическом монацитовом минале!

Его создают, используя зарядовую модель, созданную на вашем ксенотиме!

Рейтинг 8-ого семестра:



1	Интерактив GULP	5
2	Разработка модели	5
3	Виртуальное соединение	5
4	Расчет свойств обоих структур	2
5	Расчет P-T диаграммы	5
6	Визуализация обоих структур	3
7	Собственные дефекты	5
8	Энтальпия смешения бинарного тв раствора	5
9	Презентация	5
10	Доклад	10
		50

Реперные баллы:

125 и выше – оценка «отлично»

110 и выше – оценка «хорошо»

95 и выше – оценка «удовлетворительно»

Кто хочет выше – идет на устный экзамен

opti conp compare dist defect

cell

6.6435 6.8414 6.3281 90 103.97 90

space

P 1 21/n 1

frac

Gd core 0.28150 0.15529 0.09695 1.6

P core 0.3031 0.1612 0.6131 1.2

O1 core 0.2539 0.0013 0.4385 -0.7

O2 core 0.3837 0.3346 0.5024 -0.7

O3 core 0.4729 0.1016 0.8126 -0.7

O4 core 0.1187 0.2138 0.7131 -0.7

morse

P core O core 0.446151 3.263861 1.609157 0.0 15.0

morse

O core O core 0.018716 1.374805 3.645169 0.0 15.0

morse

Gd core O core 0.198682 3.172605 2.515892 0.0 15.0

centre Gd (или centre 0.28150 0.15529 0.09695)

size 6.5 16.5

vacancy Gd