
Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции

и ордена Трудового Красного Знамени

Государственный университет имени М.В.Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии.

КУРСОВАЯ РАБОТА

Теоретическое предсказание структуры и свойств кристаллов

Theoretical prediction of crystal structures and properties

студентки 112 группы

Симоновой Дарии Аркадьевны

Научный руководитель

доктор хим. наук, доцент Ерёмин Н.Н.

МОСКВА

2011 г.

Содержание

<u>Введение</u>	<u>3</u>
<u>Обзор литературы</u>	<u>4</u>
<u>Описание минералов - объектов исследования</u>	<u>10</u>
<u>Методы исследования</u>	<u>15</u>
<u>Результаты расчетов</u>	<u>18</u>
<u>Выводы</u>	<u>23</u>
<u>Список литературы</u>	<u>24</u>

Введение

Целью настоящей курсовой работы являлось ознакомление с методом атомистического компьютерного моделирования, как одного из методов предсказания структур и свойств кристаллов. Прогнозирование структуры и свойств кристалла на основе информации о его химическом составе - одна из основных задач кристаллохимии, которая еще требует своего решения.

В рамках моделирования конкретного химического соединения можно выделить следующие пункты:

1. Вывод о возможности существования кристаллической структуры на основе энергетических критериев (является ли данная структура при заданном химическом составе наиболее энергетически выгодной или нет);
2. Оптимизация геометрии кристаллической структуры с целью поиска наиболее выгодного расположения атомов в пространстве элементарной ячейки;
3. Расчет физических свойств для конечной геометрии.

Для практического знакомства с методом атомистического компьютерного моделирования была поставлена конкретная задача – расчет оптимальных структур (как реально существующих так и гипотетических) галоидов щелочных металлов структурных типов NaCl и CsCl. Для каждого химического соединения рассчитывались две структурные модификации, определялись свойства этих полиморфов. Для NaCl, кроме того, определялось давление фазового перехода $\text{NaCl}_{(\text{NaCl})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{CsCl})}$.

Обзор литературы

Предсказать структуру и свойства кристалла на начальной стадии, т. е. зная только его химический состав, на настоящий момент еще проблематично. Квантовая механика может описать в деталях энергетические состояния только простейшей из всех химических систем – атома водорода. Для более сложных атомов и даже для простейших химических молекул ее методы уже не столь точны, сложность вычислений становится непреодолимой и могут использоваться только приближенные методы. Затруднения объясняются тем, что при рассмотрении кристалла (точно так же, как атома или молекулы) как ансамбля взаимодействующих ядер и электронов приходится иметь дело с вычислением внутриатомных энергетических эффектов, которые на несколько порядков больше энергии связи между атомами, определяющей устойчивость собственно кристаллической постройки. Получается, что расчеты должны вестись с огромной точностью, чтобы правильно предсказать стабильность и те свойства кристалла, которые зависят от величины энергии связи, а также от характера ее изменения при изменении межатомных расстояний. Поэтому для сложных молекул и кристаллов такие детальные квантовохимические вычисления невозможны, по крайней мере, на сегодняшнем уровне компьютерной техники.

Квантовая механика помогает достичь качественного или полуколичественного понимания химических связей и некоторых аспектов кристаллов, таких как различие между изоляторами и проводниками. Но она, исходя из своих начальных принципов, не позволяет предсказать формы и свойства даже простых молекул и кристаллов. Ситуация становится еще хуже для жидкого состояния, для которого до сих пор нет удовлетворительного количественного описания.

Однако, для определения структуры кристаллов необязательно проводить сложные квантовохимические вычисления. Достаточно точную оценку энергии кристаллов можно получить с помощью эмпирических межатомных потенциалов, параметры которых были подогнаны исходя из экспериментальных данных по структурам и свойствам сходных соединений. Обычно эти вычисления не позволяют предсказывать уникальные структуры, но позволяют получать лишь ряд возможных структур с более или менее равными минимальными энергиями. Таким образом, оказывается, что эти приближенные результаты подтверждают идею о том, что энергетические соображения недостаточны для объяснения уникальной структуры сложных химических систем. Но этого вывода всегда можно избежать, утверждая, что уникальная стабильная структура должна иметь энергию более низкую, чем любая другая возможная структура. Это утверждение никогда не может быть опровергнуто, поскольку на практике для расчетов могут быть использованы только

приближенные методы; поэтому уникальная структура, реализованная в действительности, всегда может быть приписана тонким энергетическим эффектам, которые ускользают при вычислениях.

Кристаллохимия создала аппарат эвристических парных потенциалов, которые действуют между молекулами или ионами. Более того, комбинированием потенциалов для основных типов химического (металлического, ковалентного, ионного) и нехимического (Ван-Дер-Ваальсова, индукционного, ориентационного) взаимодействий удалось разработать более сложные потенциалы, пригодные для описания промежуточных по характеру (между ионным и ковалентным, между металлическим и ковалентным и т.п.) типов химической связи в кристаллах. Наиболее устойчивая атомная конфигурация должна отвечать минимуму энергии межатомного взаимодействия или энергии сцепления между атомами. Эта задача была решена сначала для органических кристаллов, а затем и для неорганических. [В.С.УРУСОВ, 1997]

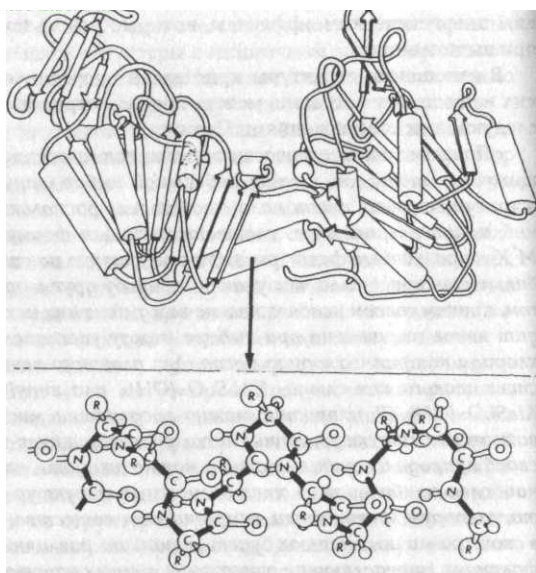


Рис 1

<http://www.chem.msu.su>

В органической химии диапазон возможных структур становится много больше, особенно в случае макромолекул, таких как белки, полипептидные цепи которых изгибаются, поворачиваются и складываются в сложные трехмерные формы (рис. 1). Надежно установлено, что в условиях, в которых белковая молекула стабильна, она складывается в уникальную структуру. В многочисленных экспериментах белки заставляли разворачиваться в различной степени, изменяя их химическое окружение; и затем обнаруживали, что они снова

сворачиваются в свою нормальную структуру, когда их помещали в соответствующие условия; начиная от различных начальных состояний и следуя различными путями свертывания, приходят к одной и той же конечной структуре. Этой стабильной конечной точкой, по-видимому, является структура с минимальной энергией. Но это не доказывает, что она является единственной возможной структурой с минимальной энергией, может быть много других возможных структур с той же минимальной энергией. Для расчета структур углеводов хорошо работает метод, так называемых атом-атомных потенциалов, созданный А.И. Китайгородским. С помощью этого метода удается рассчитывать геометрию

упаковки молекул в структуре, энергию сублимации кристаллов и некоторых их физических свойств. Тот факт, что эта задача решена раньше других, объясняется тем, что, во-первых, взаимодействия в таких кристаллах описываются силами Ван-дер-Ваальса с небольшим радиусом действия (между соседними молекулами) и, во-вторых, они ограничены небольшим набором пар легких атомов, с потенциалами взаимодействия, переносимыми от кристалла одного состава к кристаллу другого состава. Тогда остается только варьировать расположение молекул друг относительно друга до тех пор, пока не будет обнаружена стабильная конфигурация, отвечающая минимуму энергии. Большинство таких решений могут быть найдены сравнительно скромными вычислительными средствами.

Универсальный подход ко всем типам неорганических кристаллов и минералов оказывается пока невозможным. Из-за незначительной значимости в таких кристаллах Ван-Дер-Ваальсовой силы. Кроме того, разнообразие контактов между соседними атомами намного больше, чем в случае органических кристаллов. Поэтому трудно или даже просто невозможно создать универсальный набор парных потенциалов, который был бы пригоден для широкого круга таких объектов. И в дополнение к этому взаимодействие между атомами в таких кристаллах не ограничивается только ближайшими соседями, но распространяется на гораздо более далекие расстояния, захватывающие весь кристалл в целом. [В.С.УРУСОВ, 1997]

Решение задачи было найдено сначала в области предсказания структуры и свойств ионных кристаллов, которые можно представить как состоящие из заряженных частиц. В таких кристаллах минимум энергии достигается уравниванием сил притяжения и отталкивания между атомами. Важно отметить, что никаких предварительных сведений о симметрии кристалла не требуется: она является результатом поиска оптимальной структуры.

В 1959 году на основании рассмотрения более 90 структурных типов, в которые входили более 700 соединений, был сделан вывод о том, что существует ряд простейших вариантов в размещении атомов по местам плотнейшей упаковки, по узлам объемноцентрированной либо примитивной кубической или гексагональной решетки. Было сделано предположение, что многие реальные структуры являются совокупностью таких простейших расположений атомов, причем атомы могут смещаться в некоторых случаях из идеальных положений или совсем отсутствовать.

Огромные успехи, достигнутые в развитии современной вычислительной техники и методах решения больших систем уравнений, позволяют в настоящее время получить при расчете свойств веществ из первых принципов точность, сопоставимую с получаемой в

эксперименте. Эти методы позволяют прогнозировать поведение веществ в экстремальных условиях (например, при сверхвысоких давлениях, которые пока недостижимы в лабораторных условиях), изучать свойства опасных веществ. Они чрезвычайно полезны для прогнозирования свойств новых соединений, которые пока еще не синтезированы. Кроме того, расчеты из первых принципов позволяют глубже разобраться в сути физических явлений, происходящих в уже исследованных материалах. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ Н.А. ДУБРОВИНСКАЯ, 1990]

В отличие от квантовохимического метода кристаллохимия с самого начала рассматривает кристалл как упорядоченный ансамбль атомов. Атомам приписываются некие эффективные свойства «атома в кристалле» (радиус, электроотрицательность и др), а энергия кристалла определяется как энергия взаимодействия всех атомов, заселяющих правильные системы точек. Общий принцип связывающий между собой структурные и энергетические характеристики кристалла, состоит в том, что реализуемая кристаллическая структура соответствует минимуму энергии сцепления атомов в кристалле. Под энергией сцепления понимают различные характеристики энергии связи энергию ионной решетки, энергию атомизаций металлических или молекулярных кристаллов. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

В последнее тридцатилетие большой вклад в развитие методов предсказания структуры и свойств минералов внесли работы В. Бузинга, К. Кетлоу, В. Макродта и М. Норретта, Дж. Прайса, С. Паркера, М. Матсуи, Т. Матсумото, М. Миямото, М. Катти и др. В этих исследованиях используются ряд вычислительных программ (WMIN, METAPOCS, SIMPLEX, PLUTO, ELEN, LEMINPI и др), имеющих между собой ряд общих черт. Так, во всех программах для вычисления маделунговской энергии используется метод Эвальда: короткодействующие потенциалы суммируются в реальном пространстве в пределах той сферы, когда они еще остаются существенными. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

Существенным методом в расшифровке структуры кристалла является выбор исходной «пробной» структуры. Например, в случае структуры оливина в качестве пробной выбирается обычно идеальная гексагональная упаковка ионов кислорода, в которой занята $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот и $\frac{1}{8}$ тетраэдрических. асчет в дальнейшем показывает, каковы искажения этой идеальной упаковки в реальной структуре. Часто параметры элементарной ячейки не являются варьируемыми в процессе минимализации, а задаются заранее, так как они обычно хорошо известны из опыта. Этот прием очень экономит время и стоимость вычислений. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

Если же структура полностью известна или является гипотетической, то пробная

модель структуры задается в рамках некоторого структурного класса, который определяется пространственной группой и заселенностью определенных орбит. В этом случае с помощью расчета должны быть определены все параметры ячейки и все координаты атомов в общих положениях, отвечающих минимуму энергии сцепления атомов в такой структуре. Значительно более сложные проблемы возникают при теоретическом предсказании кристаллических структур средней и низшей категорий симметрии, а также гексагональных слоистых структур типа CdCl_2 CdI_2 . В таких кристаллах анионы обычно находятся в ассиметричном окружении, что приводит к эффективной анионной поляризации, появлению атомных диполей и большой структурной роли дипольных взаимодействий. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

Начало успешным работам в этом направлении было положено создателями программы WMIN В. Бузинигом. Для ромбоэдрической структуры Li_2BeF_4 , например, он определил 23 структурных параметра и радиус Be, минимизируя энергию решетки по ионной модели Борна-Майра-Хаггинса. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все свойства кристалла, функционально связанные с ними, такие как равновесная геометрия моделируемой структуры, ее энергия сцепления, фононный спектр, механические, термодинамические и многие другие. Ряд из этих свойств не всегда может быть измерен в результате различных экспериментов. В связи с этим атомистические расчеты с использованием оптимизированных значений межатомных потенциалов востребованы для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии. Отметим, что сами параметры потенциалов не могут быть непосредственно измерены ни в одном эксперименте и основным источником сведений о межатомных взаимодействиях служат экспериментальные данные по свойствам кристаллов, эксперименты по образованию дефектов и т.д. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

подавляющее большинство минералов, например, оксиды, оксисоли, халькогениды и др., не могут быть корректно описаны ни как чисто ионные, ни как чисто ковалентные соединения. В общем случае связи в таких кристаллах имеют промежуточный характер между ионными и ковалентными. Опыт многих исследователей [Price G.D. and Parker S.C. (1984), Catti M. (1986), Matsui M. (1986) и др.] показывает, что с учетом эффектов ковалентности в наборах межатомных потенциалов, удается добиться очень хорошего предсказания кристаллических структур и физических свойств таких минералов, как оксиды и силикаты.

Но не смотря на очевидный успех, который сопровождает современные методы

компьютерного моделирования структуры и свойств неорганического кристалла, нельзя не отметить ряд недостатков и ограничений. Это позволит в дальнейшем устранить часть из них. Одним из наиболее существенных недостатков заключается в том, что для подбора параметров потенциала межатомного взаимодействия надо заранее знать основные черты структуры хотя бы некоторые свойства кристалла. По этому результаты расчетов в значительной мере становятся только подтверждением исходных данных.

Другая проблема – это проблема физического смысла оптимальных параметров потенциала. Если сравнить между собой потенциалы, описывающие взаимодействие атомов в одном и том же кристалле, то бросается в глаза большое различие в значении в различных параметрах.

Тем не менее структурные характеристики кристалла оказываются сравнительно малочувствительными к конкретным значениям этих параметров. Значит, структура кристалла может быть успешно определена и с относительно «плохим» потенциалом. Качество потенциала выявляется только при анализе физических свойств кристалла. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

Включение ковалентности не приводит еще к потенциалу, параметры которого можно считать физически обоснованными. Это выясняется при расчетах структур, в которых углы между отдельными связями могут сильно варьироваться, например в цепочечных структурах. Оказывается что в этих случаях необходимо добавить в потенциал эффект изгиба или растяжения связей, который учитывает ковалентную составляющую. Следовательно такой эффект ковалентности часто «пропускается», когда структурные характеристики кристалла относительно нечувствительны к нему.

Поскольку все рассматриваемые методы моделирования структуры кристалла и его свойств основаны на принципе минимизации энергии кристалла, то естественным критическим условием качества потенциала должно быть совпадение рассчитанной и экспериментальной энергий взаимодействия атомов в состоянии равновесия. Однако такого совпадения чаще всего не происходит. Физические свойства и энергия кристалла быть гораздо более чувствительны к потере части межатомного взаимодействия. [В.С.УРУСОВ Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 1989]

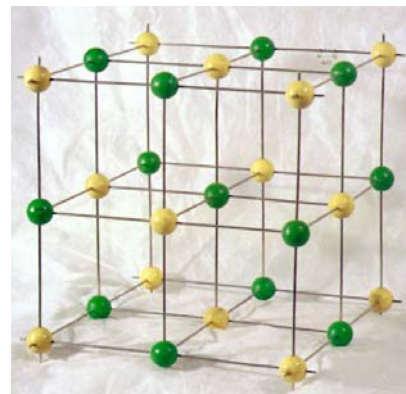
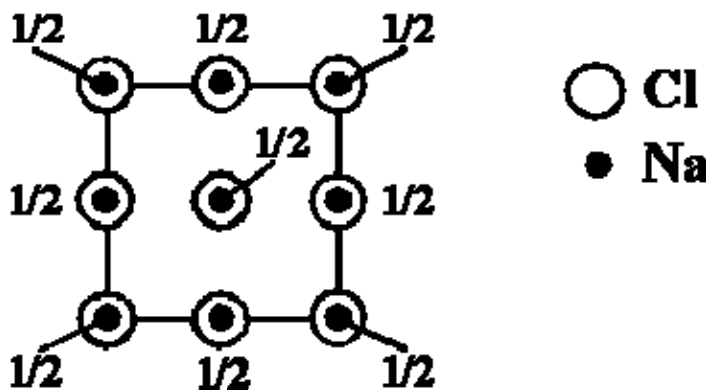
Описание минералов - объектов исследования

Объектами исследования были галоиды щелочных металлов: NaCl, KCl, RbCl, CsCl. Первые три кристаллизуются в структурном типе NaCl, последний – в структурном типе CsCl.

Первые два соединения широко распространены в природе в виде минералов – галита и сильвина.

NaCl

Проекция ячейки:



<http://www.chem.msu.su>

Тип решетки: кубическая гранецентрированная;

Число формульных единиц: $Z = 4 \text{ NaCl}$

Координационные числа и координационные многогранники

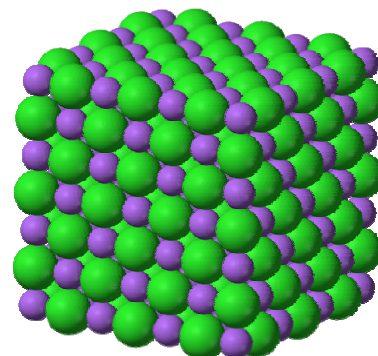
Na – 6 (октаэдр)

Cl – 6 (октаэдр)

Характер структуры, тип связей: гомодесмическая (монокристаллическая) структура с ионными связями

Описание: атомы Cl-располагаются по закону кубической плотнейшей упаковки, атомы Na⁺ заполняют все октаэдрические пустоты

Структурный класс: $Fm\bar{3}m$, $Z = 4(m\bar{3}m; m\bar{3}m)$



Галит



<http://wiki.web.ru/>

Галит – хлорид натрия (NaCl) – единственный в природе минерал, употребляемый в пищу (в быту – каменная соль или поваренная соль). Сингония кубическая. Облик кристаллов, как правило, кубический, для них характерны воронкообразные ступенчатые углубления на гранях, нередко срastaются в друзы. Галит обычно образует крупные кристаллы, выросшие в пустотах и трещинах горных пород, реже выросшие в глину, ангидрит; огромные кубы объемом более одного кубометра найдены в верховьях реки Аллер (Германия) и у

города Детройт (США). Встречаются почти одни кубические кристаллы, которые часто деформированы и имеют скругленные грани; редко октаэдры и ромбододекаэдры, скелетообразные формы, крупнозернистые агрегаты, волосистые выцветы и сталактиты. Агрегаты бывают двух видов: каменная соль – плотные крупнокристаллические массы, залегающие среди горных пород, и самосадочная соль – рыхлые осадки на дне соленосных бассейнов. Твердость 2, хрупок, спайность совершенная по кубу, излом ступенчатый, блеск стеклянный на свежем сколе, на затёртой поверхности жирный. Сам по себе галит прозрачен и бесцветен, или имеет белый цвет (из-за включений пузырьков воздуха). Но в результате захвата примесей приобретает серый (обычно глинистые частицы), желтый (гидроокислы железа), красный цвет (гематит), бурый и чёрный (органические вещества, исчезающие при нагревании), а наиболее характерная окраска – ярко-синяя. Она неравномерная, наблюдается в виде пятен и полос, особенно в участках, подвергшихся наибольшей деформации. Искусственно такая окраска получается при облучении каменной соли рентгеновскими лучами или парами металлического натрия. При нагревании до 200°C синяя окраска исчезает, и соль становится бесцветной. Такой цвет обусловлен структурными дефектами (ионы натрия приобретают свободные электроны и нейтрализуются). Обладает особым свойством – растворяется в воде и обладает солёным вкусом, гигроскопичен.

Название происходит от греческого gallos – морская соль.

Происхождение. Образуется при осаждении в усыхающих замкнутых соленых озерах или мелководных морских лагунах и заливах, отделенных от морского бассейна песчаными

барьерами (барами), в условиях жаркого сухого климата. Мертвое море (Палестина) - яркий пример испаряющегося соленого водоема. В ископаемых соленосных осадках, образовавшихся в прошлые геологические эпохи, галит встречается в виде сплошных масс каменно соли. Соляные залежи, располагаясь среди других осадочных пород, во время горообразовательных движений, в силу большой способности к пластическим деформациям, легко меняют свою форму, образуя часто мощные, сложные по строению купола (диапиры), и порывают вышележащие слои пород. Аналогичным образом возникли месторождения в Техасе (бассейн Эбро); на западе Канады; в России (Соликамск); в Австрии, Вюртемберге (Германия), Карпатах, Испании, на юге Ирана.

В пустынях, как известно, широко развиты так называемые солончаки, представляющие собой выцветы солей, они исчезают после дождей и вновь образуются в сухую погоду. В виде продуктов возгона галит вместе с другими хлоридами отлагается на стенках кратеров вулканов и в трещинах лавовых потоков (Везувий и Этна в Италии). [<http://www.mineral-land.com/>]

Сильвин



<http://wiki.web.ru/>

Сильвин — минерал класса хлоридов, KCl . Содержит 52,5% (по массе) K , в качестве примесей Na и NH_4 . Кристаллизуется в кубической сингонии. Структура координационная, типа галита. Формы выделения: плотные зернистые массы, шестоватые и волокнистые агрегаты, сталактиты, сталагмиты, натёки в пещерах, друзы, кристаллической корки на дне лагун и озёр, реже кубические или кубооктаэдрические кристаллы.

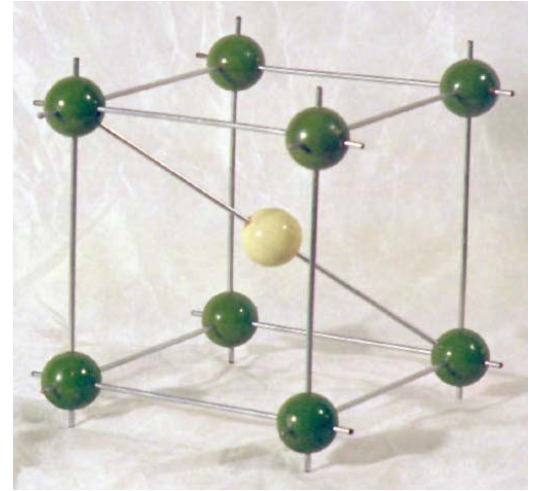
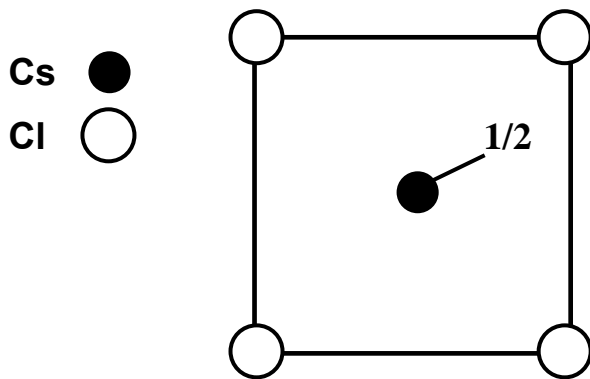
Бесцветен, часто прозрачен, нередко окрашен примесью гематита в красный цвет или имеет синюю радиационную окраску. Блеск стеклянный. Спайность совершенная по $\{100\}$. Твердость 2. Плотность около 2000 кг/м³. Хрупок. Характерен горько-солёный вкус. Легко растворим в воде. Сильно гигроскопичен. Основные месторождения сильвина хемогенно-осадочного генезиса. Совместно с галитом, карналлитом, кизеритом и др. присутствует в соленосных толщах, возникших преимущественно в связи с усыханием морских бассейнов (Припятский бассейн, БССР; месторождения Калуш-Голыньское и Стебникское, УССР; Соликамское, РСФСР; за рубежом — Штасфурт, ГДР). Реже сильвин образуется в соляных озёрах (Западный Казахстан; за рубежом — озеро Сёрлс в штате Калифорния, США; Мёртвое море). В процессе галогенеза сильвин выпадает одним из последних и потому характерен для верхних горизонтов соленосных отложений. В небольших количествах сильвин встречается в отложениях фумарол областей активного вулканизма (Камчатка, СССР; Везувий, Италия) или в виде налётов на поверхности молодых лав. Совместно с галитом входит в состав выцветов на солончаковых почвах в районах засушливого климата, в залежах селитры в пустынях Чили и Перу.

Сильвин — один из главных компонентов сильвинита, важнейшего сырья для производства калийных удобрений. В размолотом виде применяется как удобрение. Используется также в химической промышленности для получения соединений Калия.

[www.mining-enc.ru]

CsCl

Проекция ячейки:



<http://www.chem.msu.su>

Тип решетки: кубическая примитивная;

Число формульных единиц: $Z = 1$ CsCl

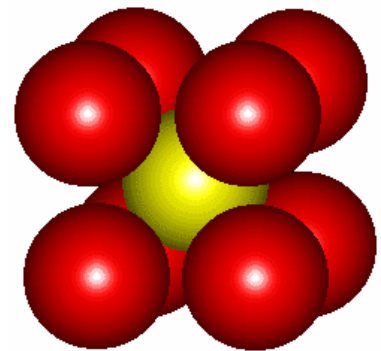
Координационные числа и координационные многогранники:

Cs – 8 (гексаэдр)

Cl – 8 (гексаэдр)

Характер структуры, тип связей: гомодесмическая (монокристаллическая) структура с ионными связями

Описание: атомы Cl⁻ находятся в узлах кубической P-ячейки. Атомы Cs⁺ центрируют объем этой ячейки.



Методы исследования

Все современные методы компьютерного моделирования основаны на общем термодинамическом положении - среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллической структуре любого химического соединения реализуется тот, который при заданных давлении и температуре отвечает минимуму его свободной энергии. Следовательно, ведущий принцип при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация его структурной энергии по отношению ко всем варьируемым величинам (параметрам решетки, координатам атомов, их зарядам и т.д.) и последующий расчет термодинамических и физических свойств, являющихся функциями энергии межатомного взаимодействия.

В методе атомистического моделирования все межатомные взаимодействия описываются набором функций относительно простого аналитического вида. Метод основан на принципе поиска минимума структурной энергии для нахождения наиболее выгодной атомной конфигурации. Структурная энергия выражается как сумма кулоновского взаимодействия и всех короткодействующих потенциалов

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все свойства кристалла, функционально связанные с ними, такие как равновесная геометрия моделируемой структуры, ее энергия сцепления, фононный спектр, механические, термодинамические и многие другие. Ряд из этих свойств не всегда может быть измерен в результате различных экспериментов. В связи с этим атомистические расчеты с использованием оптимизированных значений межатомных потенциалов востребованы для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии.

Отметим, что сами параметры потенциалов не могут быть непосредственно измерены ни в одном эксперименте и основным источником сведений о межатомных взаимодействиях служат экспериментальные данные по свойствам кристаллов, эксперименты по образованию дефектов и т.д.

Огромное число работ, относящихся к предсказанию структур и свойств минералов, основывается на ионной модели, в рамках которой кристалл состоит из дискретных ионов (катионов и анионов) с интегральными зарядами Z_i , Z_j и т.д. [Burnham C.W. (1985), Post J.E. and Burnham C.W. (1986)]. Неоспоримым преимуществом и удобством ионной модели является ее универсальность – в любом соединении (ионном, ковалентном и т.д.) каждому атому можно приписать заряд,

соответствующий его формальной валентности. Никаких сложностей не возникает и при проведении более сложных расчетов, таких как расчеты дефектов, включая гетеровалентные замещения – недостаток или избыток целочисленного заряда компенсируется по одной из схем гетеровалентного изоморфизма для соблюдения принципа полного электронного баланса. Однако рассчитанные значения ряда свойств моделируемых кристаллов не очень хорошо согласуются с экспериментальными величинами. Так, значения упругих констант обычно существенно завышены и теоретические «ионные кристаллы» обычно более «жесткие», чем следует из эксперимента.

В исследованиях по структурному моделированию неорганических кристаллов используется ряд программ, имеющих между собой ряд общих черт (WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и т.д.), а именно: маделунговская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å), энергия сцепления выражается как сумма парных потенциалов. Поиск минимума энергии осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона, в котором вычисляются первые и вторые производные энергии по отношению к координатам. Наиболее мощной и распространенной на настоящий момент программой для подобного рода вычислений является GULP (General Utility Lattice Program) [Gale J.D. Rohl A.L. (2003)]. Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данном методе. Основные возможности программы следующие:

- выбор алгоритма минимизации;
- использование подавляющего большинства различных потенциалов межатомного взаимодействия;
- подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов;
- проведение моделирования при заданных P-T условиях;
- использование молекулярно-динамических расчетов;
- расчет фононных спектров кристаллов;
- расчет физических свойств кристалла;
- расчет дефектных областей кристалла;

- расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу EEM (electronegativity equilization model);
- расчет конечных неперриодических молекул;
- расчет путей миграции атомов в кристалле.

Для практических расчетов в настоящей работе использовалась версия 3.1 программы GULP, скомпилированная для персональной ЭВМ типа P4-3000 в операционной среде Linux.

Результаты расчетов

Результаты моделирования гипотетической структуры NaCl

Параметр	Расчет	Экспетримент при 300°K
E , эВ	-7,943	-
Кристаллическая структура, [Wyckoff R.W.G.1963]		
Объем, Å ³	179,41	179,406
a , Å	5,64	5,64
ρ , г/см ³	2,163	2,159
Упругие свойства, гПа, [Yamamoto et al, 1987]		
C_{11}	49,08	49,5
C_{12}	12,84	13,2
C_{44}	12,84	12,79
Модуль всестороннего сжатия, K	24,91	25,3
Модуль сдвига, G	14,74	14,71
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с, [Yamamoto et al, 1987]		
S -продольные	8,26	2,61
P -поперечные	14,35	4,56
Диэлектрические свойства, [Ф.В.Чухров 1963]		
n , показатель преломления	2,38	1,52

Результаты моделирования гипотетической структуры KCl

Параметр	Расчет	Экспетримент при 300°K
E , эВ	-7,207	-
Кристаллическая структура, [Wyckoff R.W.G.1963]		
Объем, Å ³	248,85	248,85
a , Å	6,29	6,29
ρ , г/см ³	1,99	1,98
Упругие свойства, гПа, [Yamamoto et al, 1987]		
C_{11}	38,74	40,1
C_{12}	8,23	6,6
C_{44}	8,23	6,35
Модуль всестороннего сжатия, K	18,4	17,8
Модуль сдвига, G	10,5	9,47
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с, [Yamamoto et al, 1987]		
S -продольные	7,29	2,19
P -поперечные	12,78	3,92
Диэлектрические свойства, [Ф.В.Чухров 1963]		
n , показатель преломления	1,85	1,49

Результаты моделирования гипотетической структуры CsCl

Параметр	Расчет	Эксперимент при 300°K
E , эВ	-6,5	-
Кристаллическая структура, [Wyckoff R.W.G.1963]		
Объем, Å ³	69,67	69,43
a , Å	4,11	
ρ , г/см ³	4,01	
Упругие свойства, гПа, [Yamamoto et al, 1987]		
C_{11}	39,6	
C_{12}	5,77	
C_{44}	5,77	
Модуль всестороннего сжатия, K	17,05	
Модуль сдвига, G	9,03	
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с, [Yamamoto et al, 1987]		
S -продольные	4,74	
P -поперечные	8,51	
Диэлектрические свойства, [Ф.В.Чухров 1963]		
n , показатель преломления	1,98	

Результаты моделирования гипотетической структуры RbCl

Параметр	Расчет	Эксперимент при 300°K
E , эВ	-6,93	-
Кристаллическая структура, [Wyckoff R.W.G.1963]		
Объем, Å ³	71,19	285,02
a , Å	6,58	
ρ , г/см ³	2,82	
Упругие свойства, гПа, [Yamamoto et al, 1987]		
C_{11}	35,01	
C_{12}	6,88	
C_{44}	6,88	
Модуль всестороннего сжатия, K	16,2	
Модуль сдвига, G	9,2	
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с, [Yamamoto et al, 1987]		
S -продольные	5,7	
P -поперечные	10,05	
Диэлектрические свойства, [Ф.В.Чухров 1963]		
n , показатель преломления	1,79	

**Результаты моделирования гипотетической структуры NaCl в
структурном типе CsCl**

Параметр	Расчет
E , эВ	-7,75
кристаллическая структура	
Объем, Å^3	38,8
a , Å	3,38
ρ , г/см ³	2,5
Упругие свойства, гПа	
C_{11}	78,7
C_{12}	4,72
C_{44}	4,72
Модуль всестороннего сжатия, K	29,4
Модуль сдвига, G	12,4
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с	
S -продольные	7,05
P -поперечные	13,5
Диэлектрические свойства	
n , показатель преломления	2,45

**Результаты моделирования гипотетической структуры KCl в
структурном типе CsCl**

Параметр	Расчет
E , эВ	-7,05
кристаллическая структура	
Объем, Å^3	53,09
a , Å	3,75
ρ , г/см ³	2,33
Упругие свойства, гПа	
C_{11}	54,38
C_{12}	5,76
C_{44}	5,76
Модуль всестороннего сжатия, K	21,97
Модуль сдвига, G	10,73
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с	
S -продольные	6,78
P -поперечные	12,48
Диэлектрические свойства	
n , показатель преломления	2,16

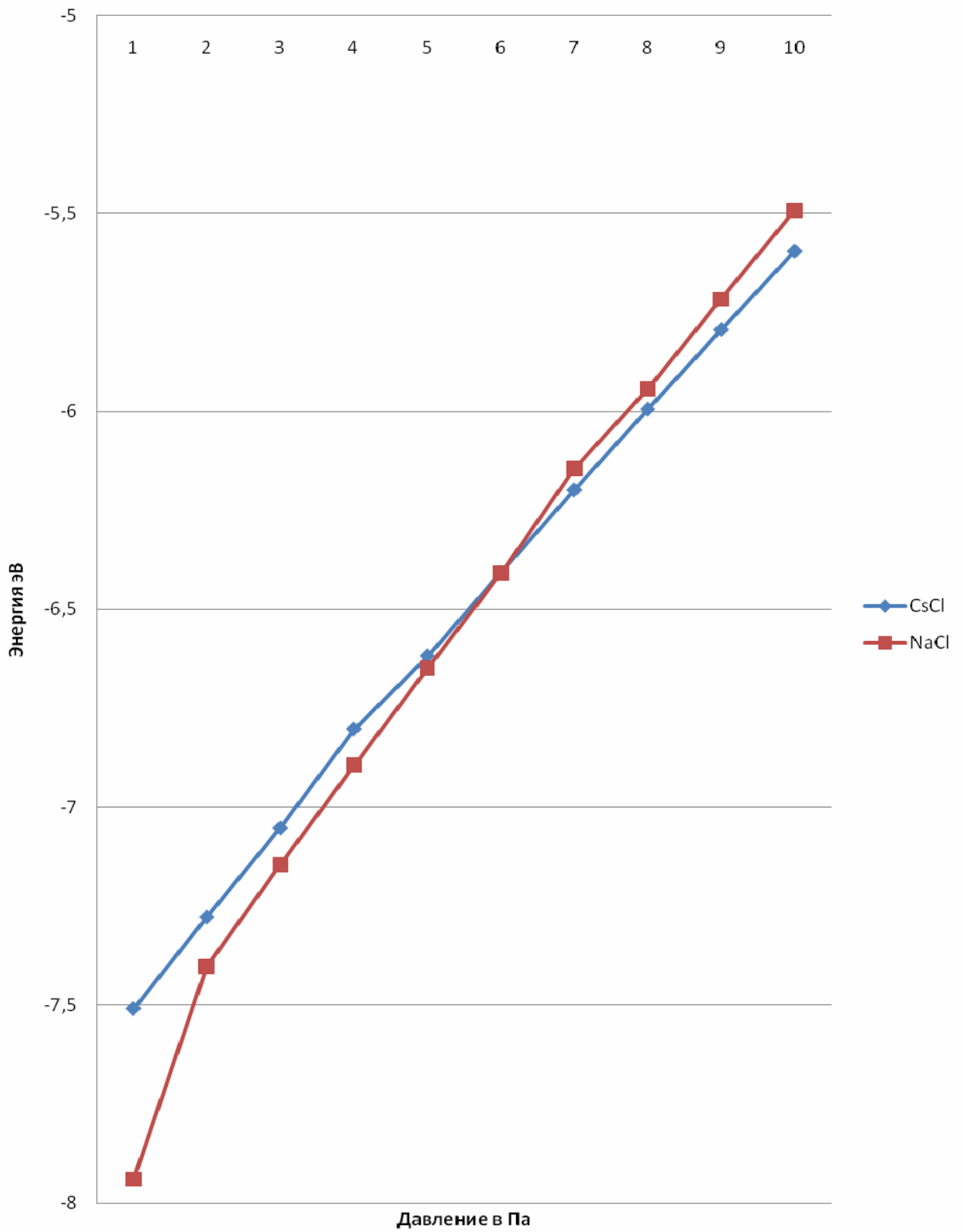
**Результаты моделирования гипотетической структуры RbCl в
структурном типе CsCl**

Параметр	Расчет
E , эВ	-6,79
кристаллическая структура	
Объем, Å ³	60,35
a , Å	3,92
ρ , г/см ³	3,32
Упругие свойства, гПа	
C_{11}	46,83
C_{12}	5,84
C_{44}	5,84
Модуль всестороннего сжатия, K	19,5
Модуль сдвига, G	9,94
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с	
S -продольные	5,46
P -поперечные	9,92
Диэлектрические свойства	
n , показатель преломления	2,02

**Результаты моделирования гипотетической структуры CsCl в
структурном типе NaCl**

Параметр	Расчет
E , эВ	-6,62
кристаллическая структура	
Объем, Å ³	82,64
a , Å	4,89
ρ , г/см ³	6,91
Упругие свойства, гПа	
C_{11}	31,19
C_{12}	5,63
C_{44}	5,63
Модуль всестороннего сжатия, K	14,15
Модуль сдвига, G	7,87
Скорость прохождения акустических колебаний, км/с	
S -продольные	4,82
P -поперечные	8,54
Диэлектрические свойства	
n , показатель преломления	1,73

Изменение энергии полиморфных модификаций NaCl в зависимости от давления



Выводы

1) Во время курсовой работы я получила практические навыки по компьютерному моделированию в программе GULP

2) Были воспроизведены кристаллические структуры галита, сильвина, а также хлоридов рубидия и цезия. Рассчитаны их некоторые физические свойства, такие как упругие и диэлектрические.

3) Предсказаны структуры и свойства их гипотетических полиморфных модификаций. Показано, что для всех полиморфных модификаций структурный тип NaCl является более энергетически выгодным, что противоречит экспериментальным данным об устойчивости CsCl в одноименном структурном типе. С нашей точки зрения это вызвано излишней простотой ионной модели потенциалов, рассматривающее отталкивание только в первой координационной сфере.

4) В рамках выбранной модели потенциалов было осуществлено моделирование различных структурных модификаций галита при различных давлениях. Показано, что полиморфный переход $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ осуществляется при давлении $\sim 6 \text{ ГПа}$.

Список литературы

В.С.УРУСОВ, Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ // ЭВМ – моделирование структуры и свойств минералов, 1989

В.С.УРУСОВ // Как кристаллохимия предсказывает структуру и свойства кристаллов, 1997

Н.Н.ЕРЕМИН, В.С.УРУСОВ //Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения 2000

В.С.УРУСОВ, Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, Н.А. ДУБРОВИНСКАЯ // Конструирование вероятных кристаллических структур минералов 1990

YAMAMOTO AT AL // High temperature elasticity of solid chloride. *Phys. Chem.. solids*, 48, 143-151, 1987

Gale J.D. Rohl A.L. (2003) *The General Utility Lattice Program (gulp)* // *Mol. Simul.*, V.29, №5, pp. 291-341.

Burnham C.W. (1985) *Mineral structure energetics and modeling using the ionic approximation* // *In: Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy*, V.14, pp. 347-388.

Post J.E., Burnham C.W. (1986) *Ionic modeling of mineral structures and energies in the electron gas approximation: TiO₂ polymorphs, quartz, forsterite, diopside* // *Amer. Miner.* V.71, pp. 142-150.

<http://www.mineral-land.com/>

<http://wiki.web.ru/>