

**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

***СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР***

Modern possibilities of crystal structures prediction

Выполнила: студентка 112 группы
Смирнова М.Д.
Научный руководитель:
доктор хим. наук, профессор Ерёмин Н.Н.

МОСКВА
2012 г.

Содержание

Введение.....	3
Иерархия кристаллохимических методов предсказания кристаллических структур.....	3
Геометрические ограничения.....	3
Метод Валентной связи.....	5
DLS.....	6
Полуэмпирические методы. Атомистические полуэмпирические методы моделирования.	7
Моделирование с помощью межатомных потенциалов.....	7
Квантово-химические методы.....	9
Эволюционные подходы поиска глобального минимума.....	11
Современная реализация компьютероемких расчетов в МГУ.....	12
Устойчивость CaSnO_3 в различных структурных типах ABX_3	14
Выводы.....	19
Список использованной литературы.....	20

Введение

«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 (1988).

Задача исследования и предсказания свойств кристаллических структур по их химическому составу исследуется наукой кристаллохимией. История этой науки началась в начале XX века. Когда научные открытия Макс фон Лауэ (доказательство, что кристаллы – «трехмерные атомные решетки») и Нильса Бора (планетарная теория строения атома) перевернули взгляды на науку. Открытие квантово-химических закономерностей дало возможность просчитать все физические свойства для водорода и водородоподобных структур, но не более. А так приятно было бы предсказывать физические свойства вещества, не синтезируя его...

Иерархия кристаллохимических методов предсказания кристаллических структур.

Современные методы предсказания структуры, имеет разную точность и требуют разное время. Но в основном их всех можно разделить на две большие группы, это методы опирающиеся в основном на геометрию и расчетно-вычислительные. Эти два подхода неразрывно связаны друг с другом, поэтому, как правило, вводят иерархию методов предсказания:

1) Топологический отбор, благодаря которому только относительно небольшое число сочетаний основных структурных элементов устойчиво повторяется в различных кристаллических структурах. В соответствии с пятым правилом экономичности Лайнуса Полинга число существенно различных структурных единиц в кристалле стремится быть минимальным.

2) Учет симметричных и геометрических ограничений, среди которых наиболее важную роль играет резкое предпочтение одних пространственных групп симметрии перед другими.

3) Использование принципа плотнейшей упаковки, фактора «толерантности», диаграмм сортировки структурных типов для построения пробной структуры.

4) Уточнение критериев возможности и часто встречаемости выбранной топологической схемы, на основе пробных структур и подбора валентного и координационного соотношений. Нахождение валентностей связей и идеально подходящих длин связей.

5) Уточнение наиболее вероятной топологической конструкции с применением целого ряда эмпирических и полуэмпирических методов.

6) Поиск атомной конфигурации, отвечающей минимуму энергии сцепления кристалла. Компьютерное моделирование структуры и свойств (упругих, термодинамических и др.) с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия.

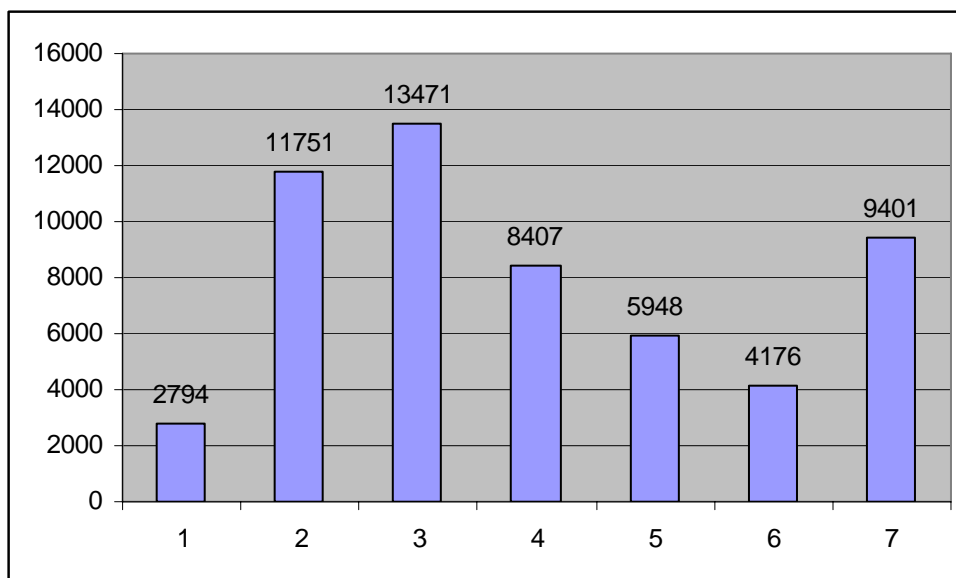
7) Квантово-механические расчеты «из первых принципов», воспроизводящие атомную структуру, энергию межатомного взаимодействия, распределение электронной плотности и основные свойства кристалла.

Геометрические ограничения

Главный закон, которому подчиняются атомы в «решетке» - 230 пространственных групп симметрии. Причем распределение встречаемости по этим группам не равномерное. Примерно четверти нет в природе, еще четверть встречаются очень редко, осталось только половина, как правило – это группы более высокой симметрии, которые

образуются часто. Так же, стоит отметить, что в пределах сингонии «популярными» являются голоэдрические (полносимметричные) классы. Около 70% структур описываются такими классами симметрии. Важно заметить, что из опыта известно, кристаллы неорганических соединений чаще кристаллизуются в ромбической и моноклинной сингонии, самой распространенной группой является $R 2_1/c$ (График 1) [Урусов, Терентьева, 2003].

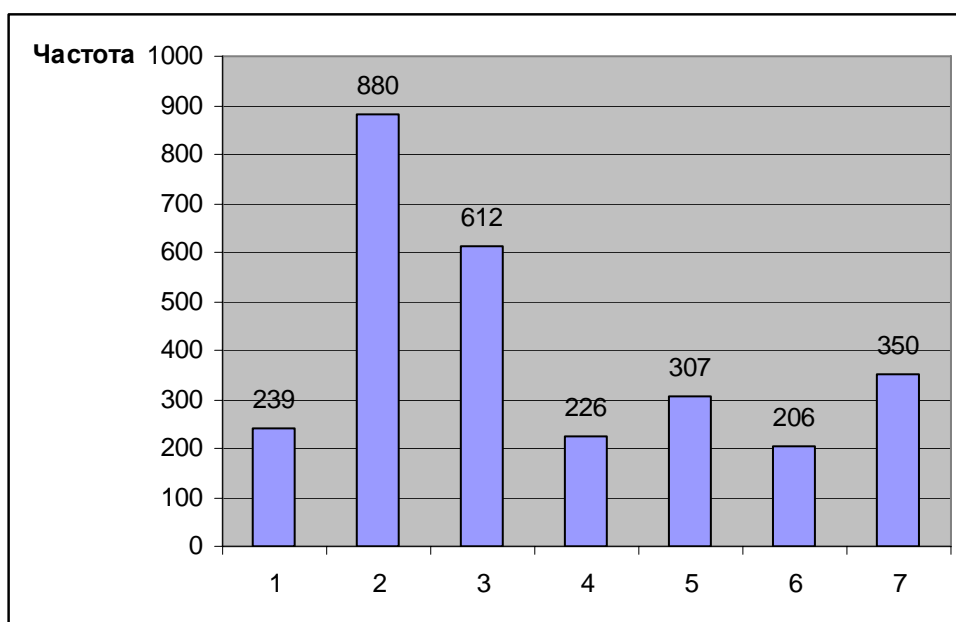
График 1



1-триклинная, 2- моноклинная, 3- ромбическая, 4- тригональная, 5- тетрагональная, 6- гексагональная, 7- кубическая. (Урусов, Терентьева, 2003)

Если рассматривать распределение минералов по сингониям (График 2), там преобладают в основном решетки с сингонией низкой и средних категорий:

График 2



1-триклинная, 2- моноклинная, 3- ромбическая, 4- тригональная, 5- тетрагональная, 6- гексагональная, 7- кубическая. (Урусов, Терентьева, 2003)

Такое различие, у вроде бы схожих соединений состоит в том, что минеральные виды распространены в основном в самой поверхностной оболочке Земли, то есть образуются

они за счёт выветривания и изменения интрузивных пород под действием атмосферы, воды, солнца. Они часто включают в свой состав легколетучие компоненты, воду, гидроксил, угольную кислоту. В таких структурах важны слабые водородные связи, что усложняет состав и уменьшает поле устойчивости минералов.

Метод Валентности связи

Распределить атомы разной валентности в пространстве, чтобы при этом была устойчивость (соблюдался баланс координатных чисел) и электронейтральность структуры. Это требование можно сформулировать как второе правило Полинга: в стабильной структуре соблюдается локальный баланс валентностей, то есть отношение валентности атомов-соседей к их координационному числу было приблизительно равно валентности данного атома.

$$\sum_n^i V_i = - \sum_m^j V_j$$

Где слева сумма валентностей всех катионов, а справа – сумма валентностей всех анионов.

Условие баланса КЧ (числа связей):

$$\sum_n^i V_{ij} = - \sum_m^j V_{ij}$$

Где V_{ij} – число j -анионов в ближайшем окружении i -катиона, V_{ji} – число i -катионов в ближайшем окружении j -аниона.

Если в структуре представлено несколько разных типов координационных многогранников имеющих общие точки (вершины, ребра, грани), то искажение таких полиэдров неизбежно, второе правило Полинга (баланс валентностей) нарушается фактором толерантности. Тогда используют модифицированное второе правило Полинга, предполагающие, что валентное усилие – функция от длины связи:

$$V_j = - \sum_{i=1}^{\nu} s_{ij} - \text{где } s_{ij} \text{ индивидуальное значение валентности } ij\text{-связи.}$$

На основании экспериментов можно сделать вывод, что эффективное валентное усилие (

валентность связи) есть функция межатомного расстояния ($s = \left(\frac{R_1}{R}\right)^\lambda$). В настоящее время более часто используют логарифмическую форму:

$$R_{ij} = R_1 - b \ln s_{ij} - \text{где } R_1 \text{ – межатомное расстояние для } s=1, b \text{ – параметр «мягкости». Зачастую допускается, что } b \text{ имеет универсальное значение } 0.37\text{\AA}.$$

Так как, в большинстве случаев видов связей больше, чем видов атомов, то для предсказания деталей структуры недостаточно только уравнений баланса валентностей и необходимо к ним добавить условия наименьшего отклонения эффективных валентностей связей от средних полинговских значений. Это приводит к появлению «контурных» уравнений, связь между индивидуальными связями:

$$s_{11} - s_{21} + s_{22} - s_{21} = 0$$

И задача нахождения S сводится к решению системы линейных уравнений. Так же, доказано, что эта задача всегда имеет ровно одно решение. [Эта методика реализована в программном продукте BONDVAL, <http://orlov.ch/bondval/>].

Задача решается перебором всех возможных значений валентности. Без оптимизации, даже для вещества с формулой АВХЗ, расчет занимает очень много времени. Поэтому есть разные оптимизационные методы, сейчас, как правило, пользуются методом графов связей. В результате мы можем предсказать длины связей в отдельных полиэдрах и уточнить критерии отбора наиболее возможных структур.

DLS

DLS – метод математической оптимизации структуры и подгонки длин отдельных связей. После такой подгонки к стандартным длинам (например, найденных МВС), межатомным расстояниям и радиусам, начальные размеры элементарной ячейки приближаются к экспериментальным значениям. В DLS рационализуется следующий функционал:

$$\rho_w = \sum_{ij} \omega_{ij}^2 [R_{ij}^0 - R_{ij}]^2$$

где R_{ij}^0 – стандартные значения межатомных расстояний (сумма ионных или атомных радиусов), а R_{ij} – рассчитанные оптимальные расстояния связи между атомами, ω_{ij} – «весовой» множитель для каждой i-j-связи.

Т.е. этот метод минимизирует разницу между рассчитанным расстоянием и стандартным.

DLS был впервые описан в работе Майера и Виллинджера в 1969 году. Исходными данным могут быть лишь приближенные топологические модели кристаллической структуры.

Область применения DLS:

для предварительного уточнения гипотетических и пробных структур

для изучения геометрических конструкций в сложных кристаллических каркасах

для анализа и утонения псевдосимметричных кристаллических структур.

Таблица 1. Результаты уточнения структуры магнезиально-силикатного перовскита $MgSiO_3$ методом DLS (весовая схема: $\omega(Si-O)=2.0$, $\omega(Mg-O)=1.5$, $\omega(O-O)=1.0$):

Атом	Координаты, теоретические			Координаты, экспериментальные		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Mg	0.526	0.605	0.250	0.514	0.557	0.250
Si	0.500	0	0.500	0.500	0	0.500
O1	0.093	0.502	0.250	0.102	0.465	0.250
O2	0.184	0.189	0.547	0.195	0.208	0.555
Связь	R, теор., Å	R, эксп., Å	Связь	R, теор., Å	R, теор., Å	
Si-O1	1.765 *2	1.784	Mg-O1	2,022	1,999	
Si-O2	1.782 *2	1.767	Mg-O1	2,108	2,070	
Si-O2	1.785 *2	1.784	Mg-O2	2,139*2	2,030*2	
			Mg-O2	2,192*2	2,252*2	
			Mg-O2	2,295*2	2,413*2	

[Урусов, Ерёмин. «Кристаллохимия», 2011 г.]

Из таблицы 1 видно, что результаты DLS-подгонки достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Стандартная версия программы для 100 атомов, 200 расстояний и 150 переменных – не требует существенных аппаратных ресурсов, что является её лучшей чертой.

Полуэмпирические методы. Атомистические полуэмпирические методы моделирования.

Это методы, по сути аналогичные квантово-химическим, но для облегчения расчетов в них применяются дополнительные упрощения. Зачастую эти упрощения связаны с делением атома только на валентные электроны и остов или же просто задается функция взаимодействия атомов. Эта функция выводится из экспериментальных данных.

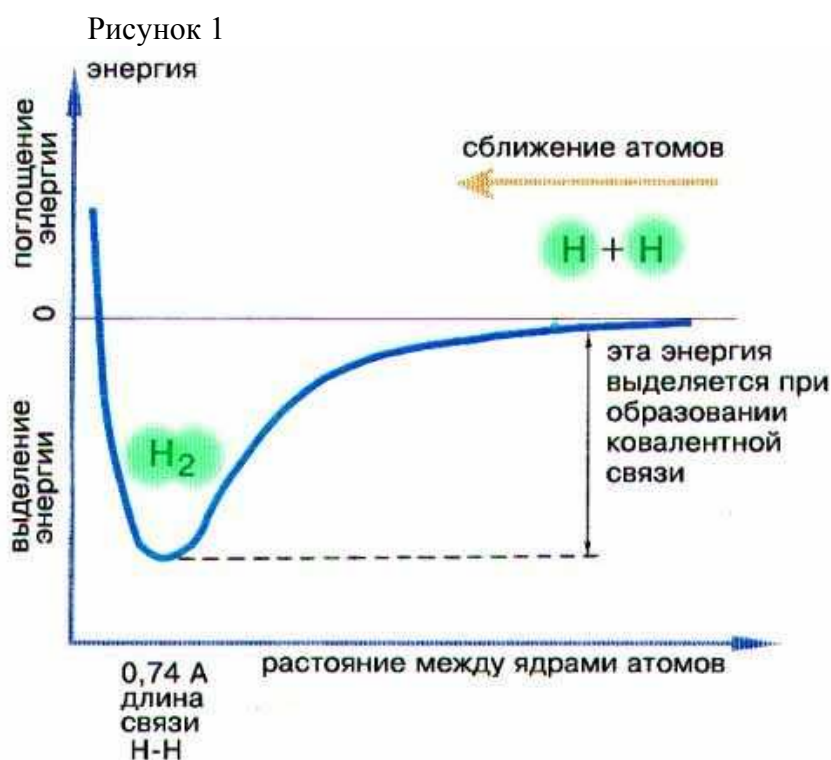
Выбор эмпирических параметров основан на обобщении опыта расчетов, учете химических представлений о строении молекул и других закономерностей. Это нужно чтобы аппроксимировать влияние внутренних электронов на валентные. Использование таких экспериментальных данных позволяет устранить ошибки, обусловленные принятыми упрощениями, но только лишь по тем параметрам по которым эти параметры определялись.

Моделирование с помощью межатомных потенциалов.

Метод атомистического моделирования основан на поиске такого взаимного расположения атомов в элементарной ячейке, при котором величина суммы всех межатомных взаимодействий принимает минимальное значение ($E_{\text{стат}}$). Выражение $E_{\text{стат}}$ есть сумма всех межатомных взаимодействий в структуре. Самый большой вклад туда вносит кулоновское взаимодействие. Потенциал межмолекулярного и межатомного взаимодействия :

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

, где A – постоянная Маделунга, z – заряд иона, e – заряд электрона, R – расстояние между ионами.



Потенциальная «яма» для молекулы H_2 . Устойчивое положение атомов относительно друг друга, если предположить, что связь ионная.

Парные потенциалы. Закон Кулон справедлив лишь для совокупности точечных зарядов, кратчайшее стояние между которыми не может быть меньше расстояния между центрами двух сферических ионов. Поэтому в уравнение, описывающее общую энергии сцепления, должны входить короткодействующие потенциалы отталкивания между ионами. Самой положительной чертой парных потенциалов является их трансферабельность, то есть, если был определен потенциал для конкретного соединения он может быть перенесён в родственные структуры, где эти же пары атомов контактируют друг с другом. На практике чаще всего пользуются потенциалами в форме Букенгема или Леннард-Джонса. Самые популярные потенциалы (таблица 2):

Таблица 2

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

r - расстояние между ионами.

Квантово-химические методы

Как уже известно, устойчивое состояние кристалла будет когда энергия структуры - минимальна. В квантово-химическом методе для нахождения этих состояний используется квантовые расчеты.

Квантовая механика была разработана в 20 годах прошлого века. Первопроходцем в этой области был Нильс Бор, который выдвинул следующие постулаты:

Атом обладает состоянием в котором он не излучает энергию, это состояние называется стационарными им соответствуют стационарные орбиты по которым движутся электроны. Стационарными могут быть орбиты для которых момент количество движения имеет строго определенную величину

$$\eta = \frac{h}{2\pi}$$

($mvr = n\hbar$ где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, n – порядковый номер) и для разных орбит имеет разные значения.

Поглощение и излучение возможно при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую, происходит это под действием кванта электромагнитной энергии, при этом изменение энергии равно:

$h\nu = E_n - E_m$, где разница энергий, это начальная и конечная перехода.

Из этих постулатов можно рассчитать только водорода и некоторых водородоподобных ионов. Далее расчеты становятся очень сложными и даже современные компьютеры будут считать неприемлемое время.

В 1924 году Луи де Бройль догадался, что у частиц может быть и волновая составляющая И волновую часть связывают с неопределенностью Гейзенберга. Которая гласит, что погрешность при измерении координат и импульса не меньше постоянной Планка:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

В более простой форме можно сформулировать этот принцип, как говорящий нам, что нельзя измерить сразу и положение и импульс частицы. Из этого утверждения можно вывести: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ это означает, что электроны на самом деле двигаются не точно по орбитам.

Основное уравнения квантовой химии было открыто в 1926 году Эрвином Шрёдингером, в последствии оно стало носить имя первооткрывателя. Это уравнение описывает движение квантовой частицы, описываемая комплексной волной функций ψ . Эта функция связана с вероятностью нахождения частицы в данной точке. Квадрат волновой функции равен вероятности нахождения в точке (x_1, x_2, \dots, x_n) в значении времени t .

$$\omega = \left| \psi(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \right|^2 = \psi^* \psi$$

Предположим, что волновая функция Шрёдингера задана для N-мерного пространства, точка определяется радиус-вектором $r(x_1, x_2, \dots, x_n)$, тогда функция будет иметь вид (во время t) $\psi(r, t)$. Тогда волновая функция запишется так:

$$-\frac{\eta^2}{2m} \Delta \psi(r, t) + E_p(r) \psi(r, t) = i\eta \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t)$$

Где $\eta = \frac{h}{2\pi}$, E_p – внешняя энергия, m – масса частицы. Для трехмерного пространства уравнение имеет вид:

$$-\frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + E_p(x, y, z) \psi = i\eta \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Можно заметить, что относительно времени решение не сложное, так как оно входит только в первую производную, и имеет вид:

$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{(-2\pi i / h)Et}$, здесь мы предположили, что E_p не зависит от времени.

Подставив это решение в уравнение Шрёдингера мы получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + E_p(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \text{это зависимость называется}$$

стационарным уравнением Шрёдингера так как не зависит от времени. Но к сожалению, это решение – частное, и его возможно решить аналитически только для не большого видов функций $E_p(r)$.

В общем случае численно решение для молекулы (тем более для кристалла) является очень сложной задачей, потому что, межатомные взаимодействия, от которых зависит расположение атомов в элементарной ячейке, много слабее внутриатомных электронно-ядерных взаимодействий. Так, например, энергия связи алмаза составляет менее 1% от всей электронно-ядерной энергии.

Для сравнения полуэмпирического метода и квантово-химического, приведем таблицу 3 [Урусов, Ерёмин, «Кристаллохимия. Краткий курс. 2010»]:

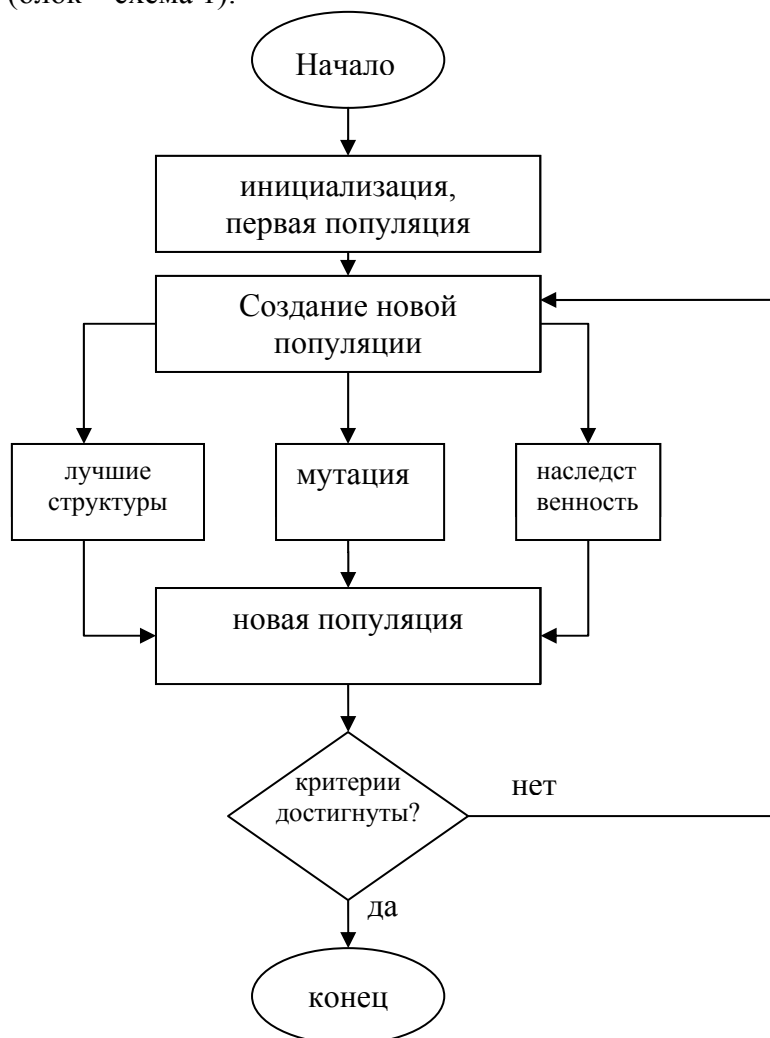
Таблица 3. Результаты моделирования перовскита MgSiO₃:

Свойство	Метод атомных потенциалов	«из первых принципов»	Эксперимент
a Å	4.78 Å	4.72 Å	4.77 Å
b Å	4.89 Å	4.88 Å	4.93 Å
c Å	6.93 Å	6.83 Å	6.89 Å
Mg: x	0.5056 Å	0.5160 Å	0.5143 Å
y	0.5267 Å	0.5576 Å	0.5556 Å
z	1/4 Å	1/4 Å	1/4 Å
Si (x;y;z)	(0;1/2;0)	(0;1/2;0)	(0; 1/2;0)
O1: x	0.1026 Å	0.1044 Å	0.1037 Å
y	0.4620 Å	0.4654 Å	0.4655 Å
z	1/4 Å	1/4 Å	1/4 Å
O2: x	0.1982 Å	0.1969 Å	0.1974 Å
y	0.2014 Å	0.2015 Å	0.2011 Å
z	0.5526 Å	0.5539 Å	0.5538 Å

Эволюционные подходы поиска глобального минимума

Представителем эволюционного метода является - USPEX(Universal Structure Prediction: Evolutionary Xtallography). Метод изобретённый рядом ученых: Артем Оганов, Андрей Ляхов, Колин Гласс и Цян Чжу. За этот метод А. Оганов в 2007 году получил медаль европейского минералогического общества за превосходные исследования [www.univie.ac.at/Mineralogie/EMU/medal.htm].

Этот метод построен на «эволюционном» отборе структур. Основной алгоритм выглядит так (блок – схема 1):



Блок – схема 1

Сначала создается небольшой набор случайных структур (инициализация), из них выбираются наиболее энергетически выгодные. Следующие поколения генерируется из отобранных структур прошлого поколения. Так повторяется много раз, пока не находится самая устойчивая структура.

Под наследственностью понимается операция, которая используя несколько разных дочерних структур, образует новые.

Операция «мутация» - меняет только одну из дочерних структур, как бы действуя как биологическая мутация.

Пока не придумано более быстрого и качественно оптимизирующего алгоритма, но так же не доказано, что USPEX является наилучшим.

Современная реализация компьютероемких расчетов в МГУ

В настоящее время трудоемкие расчеты в МГУ производятся на двух основных суперкомпьютерах «Ломоносов» и «Чебышев», с пиковой производительностью 1.3 Пфлоп/с (петафлопс, 1 000 000 000 000 000 операций с плавающей запятой в секунду) и 60 Тфлоп/с (1 терафлопс = 1 триллион операций за секунду) соответственно. «Ломоносов» начал свою работу в 2009. Реальная производительность системы, то есть производительность при решении задач, составляет примерно 674 Тфлоп/с. В июне 2011 года суперкомпьютер «Ломоносов» занял 13 место в рейтинге Top500 самых мощных компьютеров мира. Что бы, скорость решения задач была наибольшей, используются 6 видов вычислительных узлов и процессоры с различной архитектурой. Так же положительной чертой этого компьютера является то, что он занимает сравнительно маленькую площадь всего 252 квадратных метра.



Вычислительные процессоры. Рисунок 2.



Рисунок 3.



Они располагаются в подобных «шкафах».

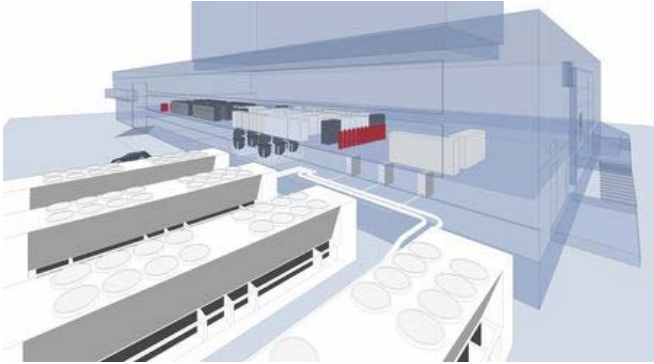


Схема расположения охлаждающей установки.

Так выглядит часть холодильной системы снаружи.



Визуализация работы процессоров суперкомпьютера «Чебышёв». [<http://parallel.ru/cluster/>]

Устойчивость CaSnO_3 в разных структурных типах. Предсказание структуры Sn-лакергита.

Минерал лакаргиит был обнаружен как попутный минерал высокотемпературных карбонатно-силикатных пород на Северном Кавказе, Кабардино-Балкарии (Россия). Этот минерал относится к твердому раствору $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaSnO}_3$, где максимальное содержание CaSnO_3 - 20%. Лакаргиит кристаллизуется в условиях контактного метаморфизма при большой температуре и низком давлении.

Рассмотрим поподробнее работу с полуэмпирическим методом. Для этого проведем расчеты и исследуем полученные результаты для лакаргиита CaSnO_3 в 5 разных структурных типах ABX_3 . Рассчитаем энергию и положения атомов для структурных типов: кальцит, арагонит, перовскит, ильменит и RbNO_3 . На вход программе дается стандартные положения атомов и симметрия структуры, производится оптимизация параметров ячейки и находится минимальная энергия, помимо этого мы получали некоторые физические данные о CaSnO_3 в данном типе, и у некоторых структур были посчитаны фоновые спектры ($T=300\text{ K}$, $P=0\text{ GPa}$).

Расчеты проводились с помощью программы GULP (General Utility Lattice Program) – одна из мощнейших программа для вычислений параметров решетки и физических свойств, а самое главное энергию решетки. Так же, эта программа может моделировать решетку при разных условиях (T , P) и разными путями, что дает возможность моделировать сложные объекты.

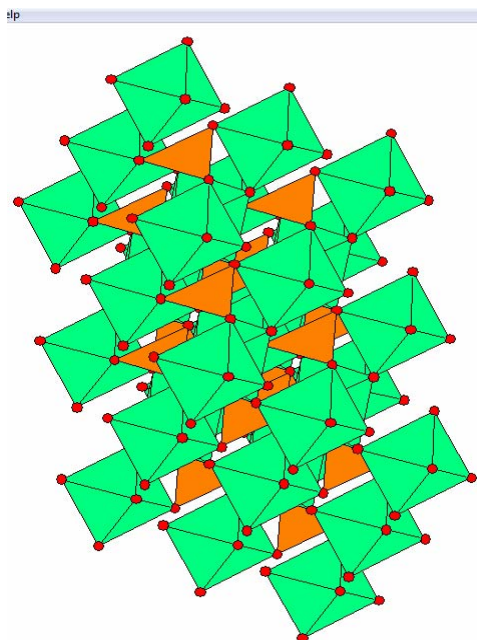
Первым, рассмотрим случай кальцита (типичный представитель структурного типа CaCO_3). Рассмотрим как изменились параметры ячейки (таблица 4):

Таблица 4.

Параметр	Начальное значение, Å	Рассчитанное (конечное) значение, Å	Разница, Å
a	4.990000	5.700138	0.710138
b	4.990000	5.700138	0.710138
c	17.061500	14.401560	-2.659940

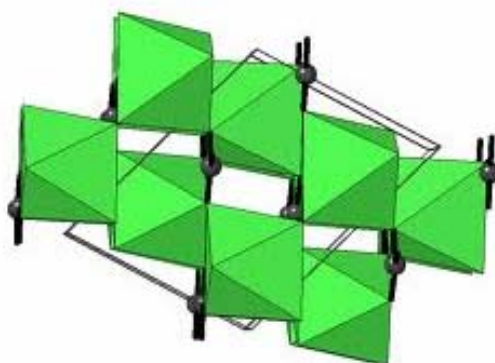
Все значения таблицы выражены в ангстремах ($1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-10}\text{ м}$)

Из этой таблицы видно, что элементарная ячейка расширилась в плоскости ab и сжалась по направлению c . Углы остаются неизменными, так как не меняется группа симметрии ($R-3c$), и равняются: $90, 90, 120$.



Левое изображение построено по получившимся в ходе вычислений координатам. Из него видно, что Sn занял кислородные треугольники, а Ca – октаэдры.

На правом изображении CaCO_3 .



Энергия такого CaSnO_3 на элементарную ячейку: $= -290,53728633 \text{ eV}$. В элементарную ячейку входят две формульные единицы, следовательно, энергия на формульную единицу: $-290,53728633/2 = -145,268643 \text{ eV}$.

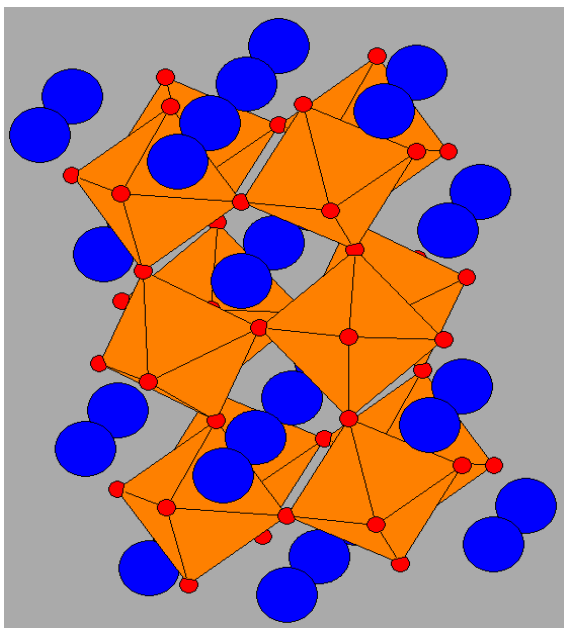
Во втором случае, исследуем поведения оловата кальция в структурном типе перовскита (CaTiO_3). Параметры и изменения ячейки:

Группа симметрии – $P bnm$, углы: $90,90,90$.

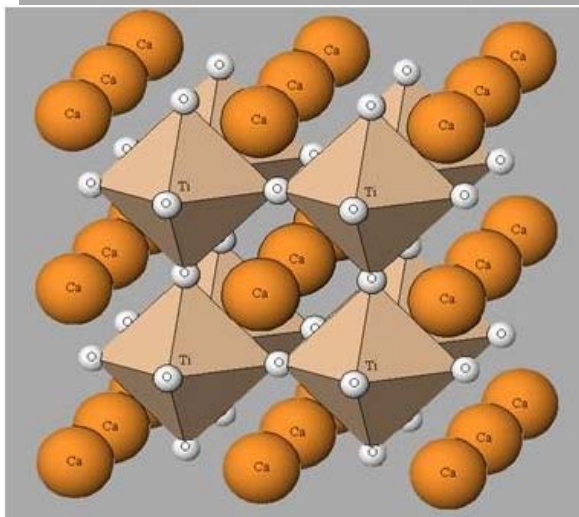
Параметр	Начальное значение, Å	Рассчитанное (конечное) значение, Å	Разница, Å
a	5.532000	5.526003	-0.005997
b	5.681000	5.625871	-0.055129
c	7.906000	7.936397	0.030397

Группа симметрии – $P bnm$, углы: $90,90,90$.

Из таблицы видно, что ячейка претерпела не большие изменения. Из этого можно сделать вывод: этот может быть близок к реальному, природному состоянию лакаргиита. Энергия на ячейку: $-592,07448444 \text{ eV}$, на формульную единицу ($\text{Ca}_4\text{Sn}_4\text{O}_{12}$): $-148,018621 \text{ eV}$.



Получившийся у нас CaSnO_3 . Синим обозначен – Ca, красным – O, оранжевые октаэдр – полиэдр Sn.



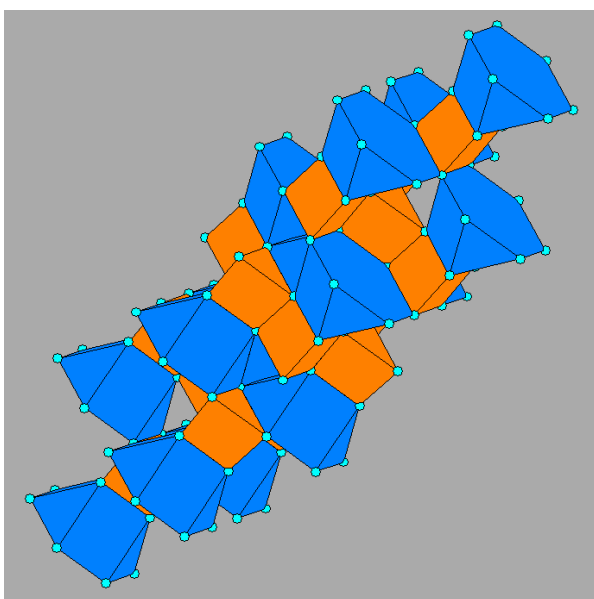
Перовскит. CaTiO_3

Можно заметить, что есть не большое отличие в углах поворота «носиков» октаэдров. Это можно объяснить тем, что олово немного больше титана.

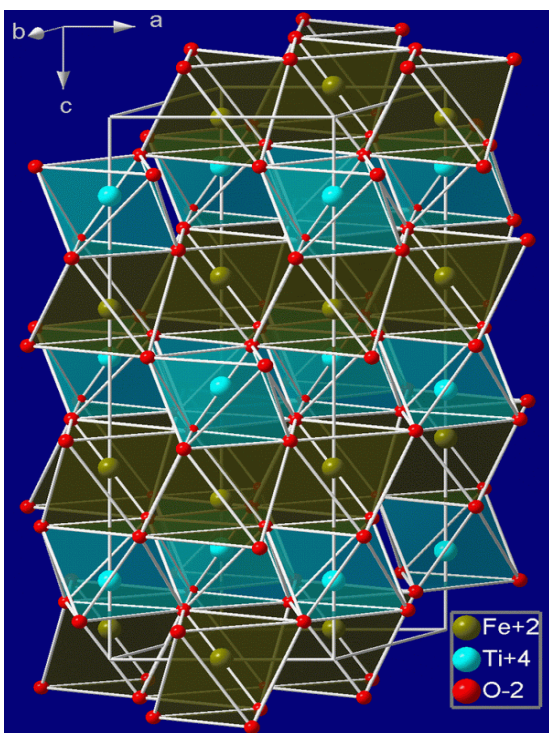
Третий структурный тип – ильменитовый (FeTiO_3).
Начальные параметры: симметрия R -3, углы 90,90,120.

Параметр	Начальное значение, Å	Рассчитанное (конечное) значение, Å	Разница, Å
a	5.088400	5.723223	0.634823
b	5.088400	5.723223	0.634823
c	14.085500	15.916250	1.830750

Энергия на ячейку: = -291,27258575 eV, на формульную единицу: -291,27258575 /2= -145,636293 eV.



Рыжие полиэдры принадлежат олову, голубые – кальцию, голубые точки – кислороды.

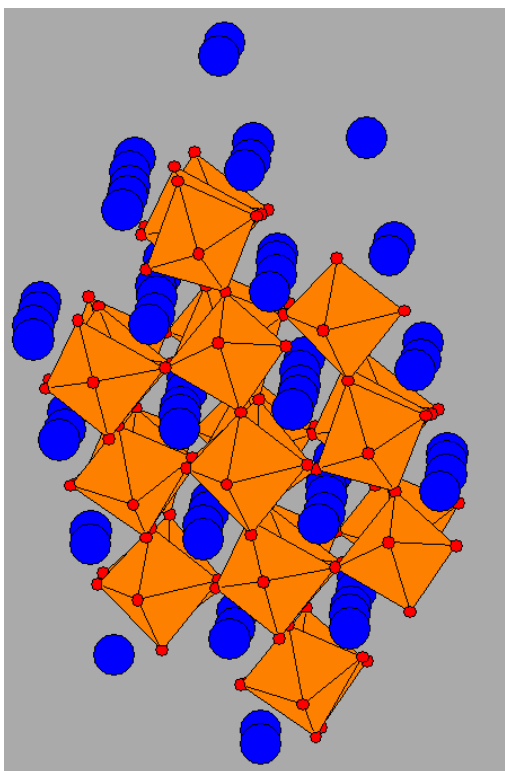


Видно, что в CaSnO_3 по сравнению с FeTiO_3 полиэдры, особенно кальция сильно искажены.

Следующий структурный тип – тип RbNO_3 .
Группа P 31, углы: 90, 90, 120.

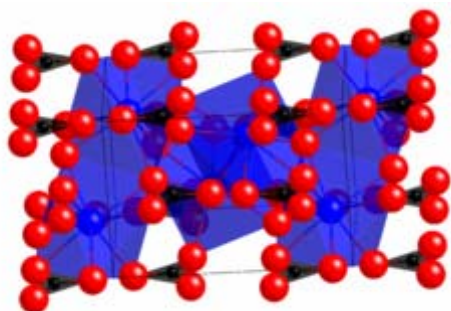
Параметр	Начальное значение, Å	Рассчитанное (конечное) значение, Å	Разница, Å
a	10.067000	9.750423	-0.316577
b	10.067000	9.750423	-0.316577
c	7.053000	6.831174	-0.221826

Энергия на ячейку: -1328,91915121 eV, на структурную единицу: $-1328,91915121/9 = -147,657683$ eV.



В результате оптимизации получена гипотетическая структура с октаэдрическим окружением атома олова. Октаэдры связаны вершинами. Оранжевые полиэдры – октаэдры олова. Синие атомы – кальций, красные – кислород.

Последний структурный тип – арагонит (CaCO_3 , SrCO_3). После 700 итераций программа GULP не смогла подобрать минимум энергии, это означает, что в структурном типе арагонита, CaSnO_3 не может кристаллизоваться вообще.



O – красный, Ca – голубые полиэдры, C – черный.

Итоги расчетов.

Для определения наиболее устойчивой структуры из представленных кандидатов надо сравнить их энергии на формульную единицу:

Структурный тип	кальцит	перовскит	ильменит	RbNO ₃	арагонит
Энергия на формульную единицу	-145,268643 eV	-148,018621 eV	-145,636293 eV	-147,657683 eV	Устойчивая структура не найдена

Минимальной энергией, из этих структурных типов для ABX₃, обладает структура перовскита. Сравним параметры элементарной ячейки CaSnO₃ в перовскитовой структуре с литературными данными (Galuskin et al., 2008):

Таблица 5.

	Структура перовскита, CaTiO ₃	Структура полученная в ходе расчетов для CaSnO ₃	Литературные данные
Группа	Pbnm	Pbnm	Pbnm
a	5.5320	5.526003	5.556(1)
b	5.6810	5.625871	5.715(1)
c	7.9060	7.936397	7.960(1)

Из приведенных расчетов следует, что Sn-лакаргиит должен кристаллизоваться в структурном типе перовскита, что соответствует литературным данным.

Выводы.

- 1) Изучен иерархический ряд методов предсказания структуры. Наиболее актуальные методы: полуэмпирический так как, он дает точные предсказания с небольшим количеством вычислений и квантово-химический, способный предсказывать новые вещества не получая их.
- 2) Наиболее перспективным можно считать эволюционный метод.
- 3) Получены практические навыки работы с GULP.
- 4) Рассмотрены возможности существования CaSnO_3 в разных структурных типах. Наши результаты не противоречат литературным данным. Так же найдена структура, которая была бы устойчива, если бы не существовало структурного типа перовскита – это CaSnO_3 в гипотетической структуре полученной искажением структурного типа RbNO_3 .

Список использованной литературы

- В.С. Урусов // Как кристаллохимия предсказывает структуру и свойства кристаллов, 1997
- В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин // Кристаллохимия. Краткий курс, 2010
- В.С. Урусов, Н.Н. Ерёмин // Разработка и усовершенствование методов атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения 2000
- В.С. Урусов, Терентьева, 2003
- American Mineralogist 2008. V. 93, No 12. P. 1903–1910
- Artem R. Oganov // Modern methods of crystal structure prediction
<http://parallel.ru/cluster/>
www.univie.ac.at/Mineralogie/EMU/medal.htm
<http://mysbfiles.stonybrook.edu/~aoganov/USPEX.html>