



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ГЕОЛОГИИ  
КАФЕДРА КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

Курсовая работа

**Анализ релаксации атомов в твердых растворах с помощью языка  
программирования Python3**

**Выполнил:**

Студент 2 курса  
Трегубов Родион Дмитриевич

**Научный руководитель:**

доктор химических наук  
профессор  
Еремин Николай Николаевич

Москва - 2018

## Оглавление

<b>Оглавление</b>	<b>1</b>
<b>Теоретическое введение</b>	<b>2</b>
Локальная структура твердых растворов замещения	2
«Сдвигаемость атома»	4
Податливость катионной позиции Cs	5
Объемная податливость позиции	7
<b>Реализация расчета релаксации оптимизированной ячейки на языке программирования Python3</b>	<b>8</b>
<b>Выводы</b>	<b>15</b>
<b>Литература</b>	<b>16</b>

# Теоретическое введение

## Локальная структура твердых растворов замещения

Довольно долгое время структура твердых растворов типа  $(A_{x_1}B_{x_2})C$  описывалась с помощью представления о так называемом виртуальном кристалле. В таком кристалле все индивидуальные длины связей равны их средним значениям, отвечающим правилу Вегарда:

$$R_{AC}(x) = R_{BC}(x) = x_1 R_{AC}^0 + x_2 R_{BC}^0 \quad (1)$$

а объем подчиняется правилу Ретгерса:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (2)$$

где далее  $x_1$  и  $x_2$  мольные доли чистых компонентов,  $R_{AC}^0$ ,  $R_{BC}^0$ ,  $V_1$  и  $V_2$  - длины связей и объемы элементарных ячеек в чистых структурах АС и ВС. Все атомы занимают правильные положения в кристаллической структуре, следовательно, релаксация структуры отсутствует (рис. 1). Параметр релаксации  $\lambda$ , определяемый следующим выражением:

$$\lambda = \frac{R_{BC} - R_{AC}}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0} \quad (3)$$

примет в таком случае нулевое значение. [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] Альтернативой виртуальному кристаллу является модель «чередования» связей, в которой, наоборот, все межатомные расстояния в кристалле приобретают только два значения, равные их значениям в чистых кристаллах,  $R_{AC}^0$  и  $R_{BC}^0$  параметр релаксации  $\lambda = 1$  (рис. 1).

Очевидно, две рассмотренные выше возможности - это крайние случаи, в действительности осуществляется промежуточный случай, изображенный на рисунке 1 сплошными линиями.

Так, в результате рентгенографических исследований щелочногалоидных твердых растворов Вазашерна [Wasastjerna I.A., 1946, 1949] пришел к выводу, что в них существуют заметные локальные смещения части ионов из идеальных положений. Согласовать такие смещения с сохранением исходной средней структуры (А,В)С можно было только при допущении, что замещающие друг друга ионы А и В находятся практически точно в правильных позициях структуры, а общие ионы С смещаются из центра правильного октаэдра, образованного ионами (А,В) по случайному закону. Несколько позже, чем Вазашерна, и более подробно рассмотрели задачу о локальных смещениях атомов в структуре твердого раствора типа NaCl Дарэм и Хоукинс [Durham G.S., Hawkins J.A., 1951].

Чисто геометрический подход к поиску параметров релаксации твердого раствора замещения основан на оптимизации длин связей методом ДЛС (англ. distance least squares) [Meier W.M., Villiger H., 1969]. В этом методе размещение атомов производится путем подгонки методом наименьших квадратов межатомных расстояний к некоторым априорно заданным расстояниям, типичным для данной связи. Такой путь оптимизации индивидуальных длин связей в твердых растворах различного типа был применен

Долласом [Dollase W.A., 1980, 1987]. Он же [Dollase W.A., 1980] для оценки релаксации структуры ввел понятие «податливости» позиции (англ. site compliance)  $C_s$ , под которой подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (точечный дефект) относительно разности длин связи чистых компонентов. [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] Продемонстрируем это на примере твердого раствора периклаза MgO - вюстит FeO. Связь Fe-O длиннее Mg-O на 0.058 Å, но в результате релаксации структуры действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазе составляет только 0.03 Å, или 52 % от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, т.е.  $C_s = 52\%$ . Подобным образом в вюстите среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0.03 Å, т.е. значение  $C_s$  также 52 %.

Между параметром релаксации  $\lambda$  и податливостью позиции  $C_s$  существует простое соотношение:

$$C_s = 1 - \lambda \quad (4)$$

Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, т.е. тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента, следовательно, в приведенном выше примере  $\lambda = 48\%$ .

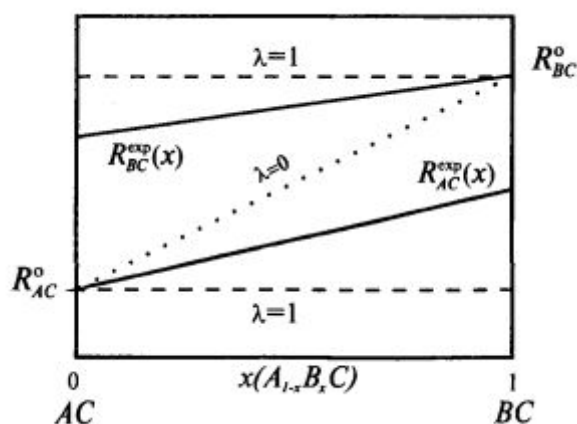


Рис. 1 Изменение межатомных расстояний в зависимости от состава твердого раствора [Урусов В. С. и др., 1997]

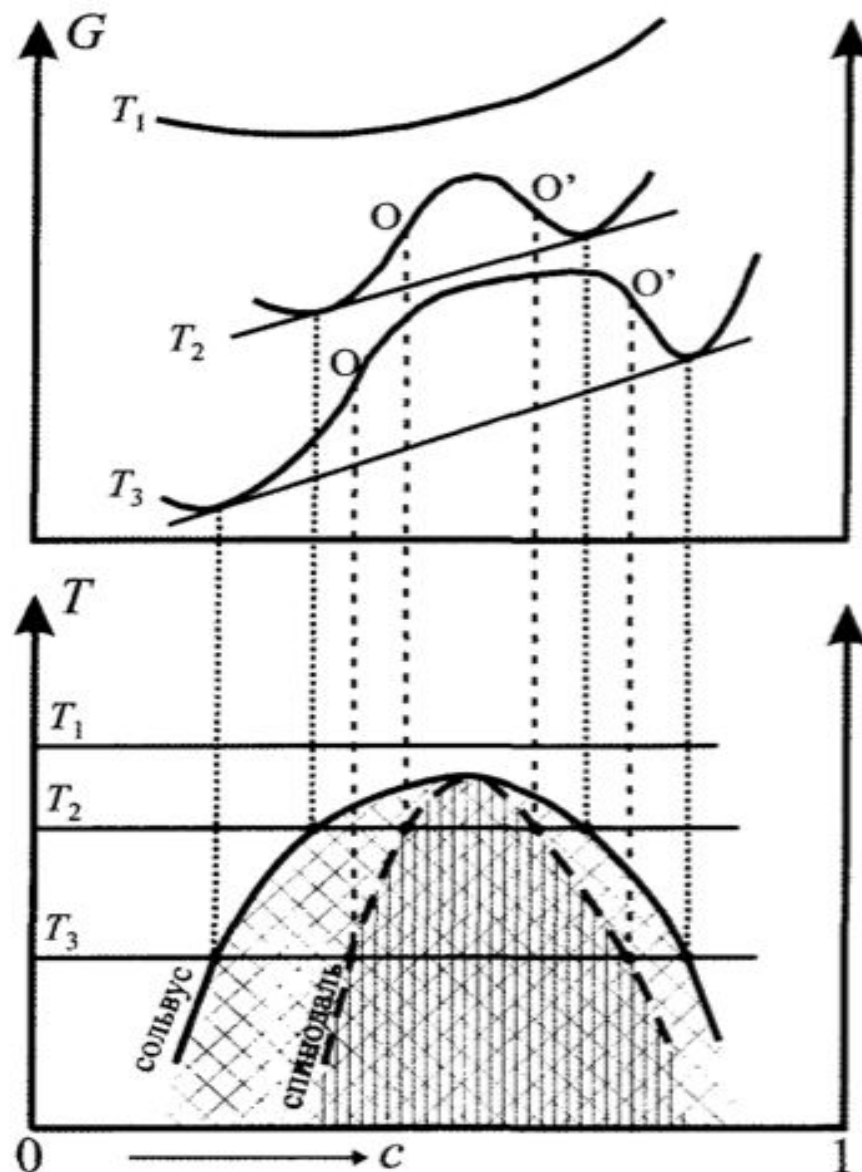


Рис. 2 Построение Т-х диаграммы равновесия по концентрационным зависимостям [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012].

#### «Сдвигаемость атома»

Мы будем проводить оценку атомных смещений внутри сверхъячейки конечных размеров. Отметим, что оценка этих смещений, происходящих в процессе поиска энергетического минимума кристаллической структуры, является достаточно сложной и неопределенной задачей. Это связано с тем, что при такой расчете в общем случае меняются не только атомные координаты, но и сами параметры элементарной сверхъячейки, и формально выбранная точка координат не дает практически никакой информации о величине смещений из их стартовой позиции. [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] Очевидно, что при искажениях ячейки в целом точки с большими координатами в долях ячейки будут менять свои координаты сильнее, чем точки, приближенные к началу координат. В связи с этим В. С. Урусовым и Н. Н. Ереминым была предложена величина

«сдвигаемость атома»  $\omega$ , которая позволяет объективно выявить наиболее смещаемые позиции.

Сдвигаемость  $i$ -го атома  $\omega_i$  определяется как усредненная по всем парам  $i$ - $j$  среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1}^n (R_{ij} - R'_{ij}) / n^2 \quad (5)$$

Здесь  $n$  - число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине, чем расстояние от центра сверхъячейки до ее границы), внутри которой анализируются атомные смещения,  $R_{ij}$  и  $R'_{ij}$  начальное и конечное расстояния от атома  $i$  до атома  $j$  соответственно. [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] Требование чтобы сфера, помещенная в в центр сверхъячейки, не выходила за ее границы, вводится для того, чтобы некоторые расстояния не считались дважды и не искажали величину  $\omega_i$  (Рис. 3).

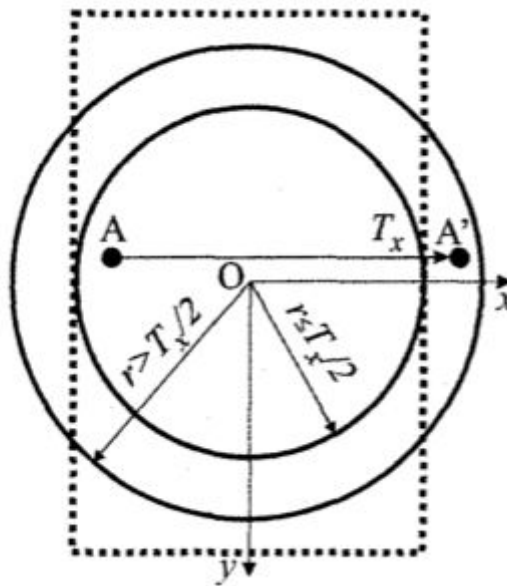


Рис. 3 Выбор сферы для расчета [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012].

### Податливость катионной позиции $C_s$

Помимо расчета сдвигаемости атомов, мы также анализируем податливость каждой катионной позиции  $C_s$  (site compliance). В данном случае (по аналогии с определением Долласа [Dollase W. A., 1980]) под податливостью подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) конкретных длин связей в в полиэдре относительно разности длин в связях в чистых компонентах:

$$C_s = \frac{\overline{R_{\text{тв.р.-р}}} - R}{R_{\text{аддит}} - R} \quad (6)$$

Здесь  $\overline{R_{\text{тв.р.-р}}}$  среднее значение межатомного расстояния для конкретного катиона со своим ближайшим окружением в твердом растворе,  $R_{\text{аддит}}$  - аддитивное значение межатомного расстояния (в приближении виртуального кристалла), а  $R$  - среднее расстояние в чистом беспримесном кристалле (модель чередования связей). [Урусов В. С.,

Еремин Н. Н., 2012] Релаксация катионной позиции  $\lambda$  в таком случае также может быть связана формулой (4)

Тогда схему, иллюстрирующую реальное изменение межатомных расстояний в твердом растворе относительно моделей чередования связей и виртуального кристалла (рис. 2) можно изобразить в виде (рис. 4). Как видно из рисунка, определение Долласа является частным случаем (при концентрации примесного раствора в твердом растворе  $x = 0$ ) оценки степени релаксации  $\lambda$  для произвольно выбранного состава твердого раствора  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Так, если зависимость экспериментальных значений  $R_{BC}$  от состава линейна,

то по Долласу  $\lambda_B = \frac{R_{BC}^{0(\text{эксп})} - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0}$  будет точно равна величине  $\lambda$  в произвольной точке состава  $n$ , равной  $\frac{R_{BC}^{n(\text{эксп})} - R_{BC}^{n(\lambda=0)}}{R_{BC}^0 - R_{BC}^{n(\lambda=0)}}$ . Таким образом, по формуле (4) можно определить

податливость позиции и степень ее релаксации для любого состава твердого раствора. Отметим, что понятия «сдвигаемость атома» и «податливость позиции» описывают несколько различные типы искажений идеальной кристаллической структуры. Проиллюстрируем это на примере искажения октаэдра  $MO_6$  (рис. 5). Так, при смещении центрального катиона из геометрического центра октаэдра может возникнуть вариант, когда три связи катион-анион удлинятся, а три - сократятся практически на одну и ту же величину  $\Delta R$ . Такая картина может наблюдаться, например, в корундовых системах при смещении катиона Al (Cr, Fe и т.д.) вдоль оси с элементарной ячейки. [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] В этом случае величина податливости позиции  $C_s$  будет либо равна нулю, либо крайне мала, что может быть ошибочно интерпретировано как отсутствие атомных смещений вообще. Напротив, значения  $\omega$  в этом случае будут отличны от нуля,  $\omega$  центрального катиона будет существенно превышать значения сдвигаемостей анионов, что позволит сделать вывод о том, что из стартовой позиции сдвигается именно катион.

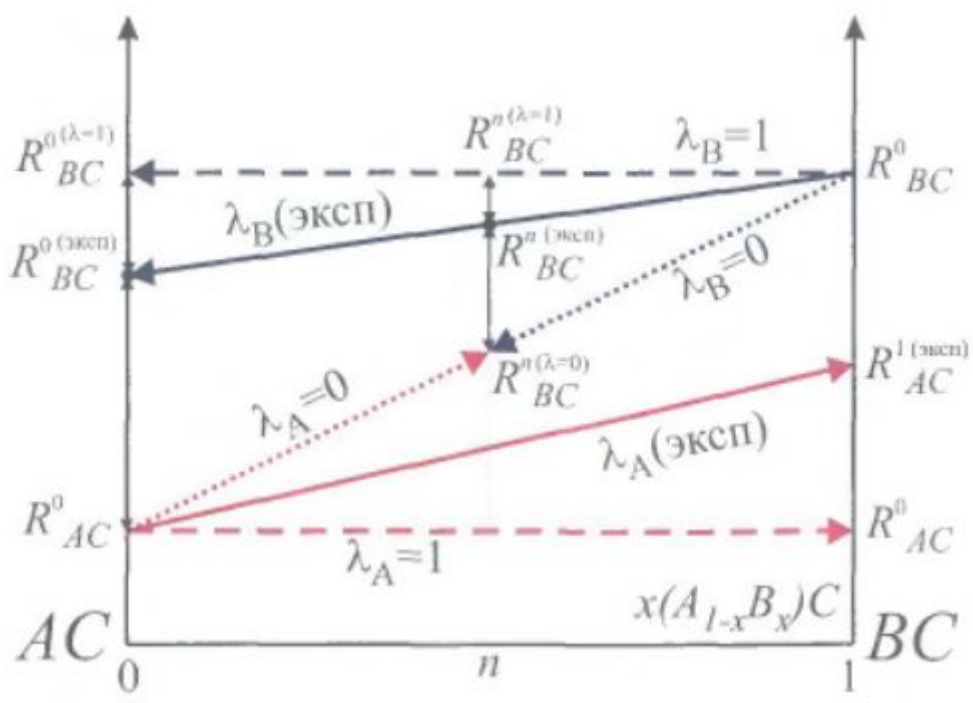


Рис. 4 Зависимость сдвигаемостей атомов [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012].

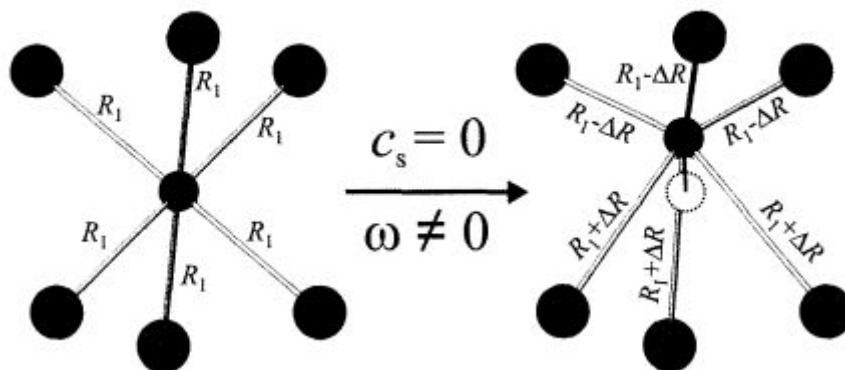


Рис. 5 Иллюстрация различия понятий «податливости позиции» и «сдвигаемости атомов» [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012].

### Объемная податливость позиции

В ряде случаев анализ объемов координационных полиэдров в твердом растворе является более информативным, чем гистограммы изменений межатомных расстояний. В связи с этим авторами было введено понятие объемной податливости позиции  $C_s^V$ . [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012] В отличие от определения податливости (6), объемную податливость полиэдра при анализе протяженного твердого раствора предлагается оценивать следующим образом:

$$C_s^V = \frac{V_{\text{тв.р-р}} - V}{V_{\text{аддит}} - V} \quad (7)$$

Здесь  $V_{\text{тв.р-р}}$  - усредненное по всем катионам одного сорта в сверхъячейке значение объема координационного полиэдра,  $V_{\text{аддит}}$  - аддитивное значение объема полиэдра в соответствии с правилом Ретгерса, а  $V$  - объем полиэдра в чистом беспримесном кристалле. объемная релаксация может быть выражена следующей формулой:

$$\lambda^V = 1 - C_s^V \quad (8)$$

Необходимость анализа объемной податливости совместно с обычно используемыми величинами можно проиллюстрировать на примере, приведенном на рис. 6. При деформации полиэдра с уменьшением его объема, например, сильного сжатия октаэдра вдоль одной из кристаллографических осей, расстояния катион-анион могут измениться даже в сторону увеличения. В этом случае значение податливости позиции по Долласу будет крайне неинформативным.



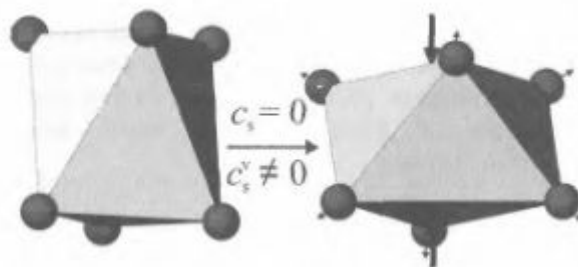


Рис. 6 Отличие податливости катионной позиции и объемной податливости позиции [Урусов В. С., Еремин Н. Н., 2012].

Напротив, значение  $C_s^V$  в этом случае будет значительным. С другой стороны, если такая деформация смятия будет протекать без изменения объема октаэдра и сопровождаться лишь изменением его формы, то уже величина  $C_s$  будет наиболее информативной.

## Реализация расчета релаксации оптимизированной ячейки на языке программирования Python3

Сначала разберем используемые нами библиотеки:

```
import numpy as np
from ase.io import read
from scipy.spatial import distance
import pandas as pd
from ase.build import stack
from ase.visualize import view
from ase import Atoms
from plotly.offline import download_plotlyjs, init_notebook_mode,
plot, iplot
import plotly
import plotly.graph_objs as go
```

Numpy и Scipy это библиотеки для научных вычислений, они имеют низкоуровневую реализацию, что позволяет значительно ускорять вычисления.

Pandas и Plotly - это библиотеки для визуализации данных.

ASE(Atomic Simulation Environment) - это библиотека для представления атомов внутри программы, мы будем использовать ее для ввода данных, обработки ячеек и так же визуализации.

```
atoms1 = read('MgSiO3_222.cif')
atoms2 = read('MgSiO3_222_opti.cif')
```

Здесь мы используем функцию read из ASE, она считывает всю информацию из cif файла, преобразует координаты в декартовы.

Далее atoms1 будет не оптимизированной ячейкой атомов, а atoms2 - оптимизированной.

Мы можем сразу посмотреть как выглядит наша решетка с помощью функции view

```
view(atoms1) (рис. 7.1)
```

```
view(atoms2) (рис. 7.2)
```

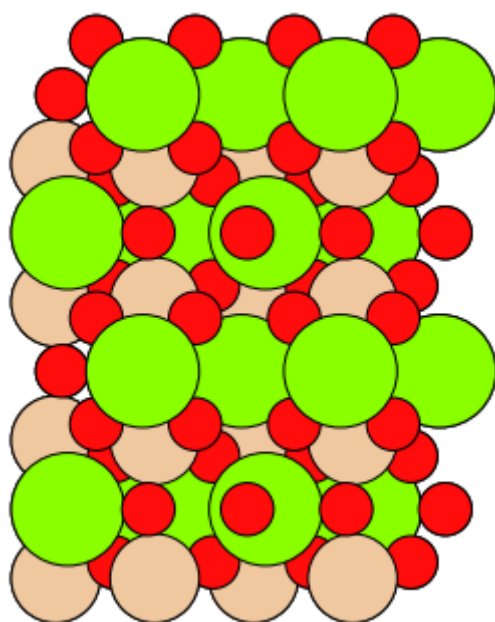


Рис. 7.1 atoms1

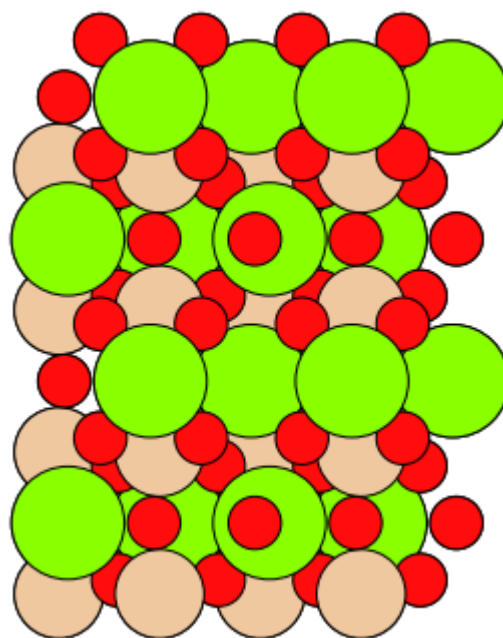


Рис. 7.2 atoms2

Для дальнейших вычислений нам понадобится размножить наши решетки на 27, это реализовано с помощью функции `razmnojenie`:

```
def razmnojenie(atoms):  
    s = stack(atoms, atoms, axis=0)  
    s1 = stack(s, atoms, axis=0)  
    s = stack(s1, s1, axis=1)  
    s2 = stack(s, s1, axis=1)  
    s = stack(s2, s2, axis=2)  
    s = stack(s2, s, axis=2)  
    s.positions = s.positions - atoms.cell[0] - atoms.cell[1] -  
atoms.cell[2]  
    s.cell=atoms.cell  
    return s
```

```
atoms1_x27 = razmnojenie(atoms1) (рис. 8.1)
```

```
atoms2_x27 = razmnojenie(atoms2) (рис. 8.2)
```

Далее мы можем посмотреть результат опять же с помощью функции `view`

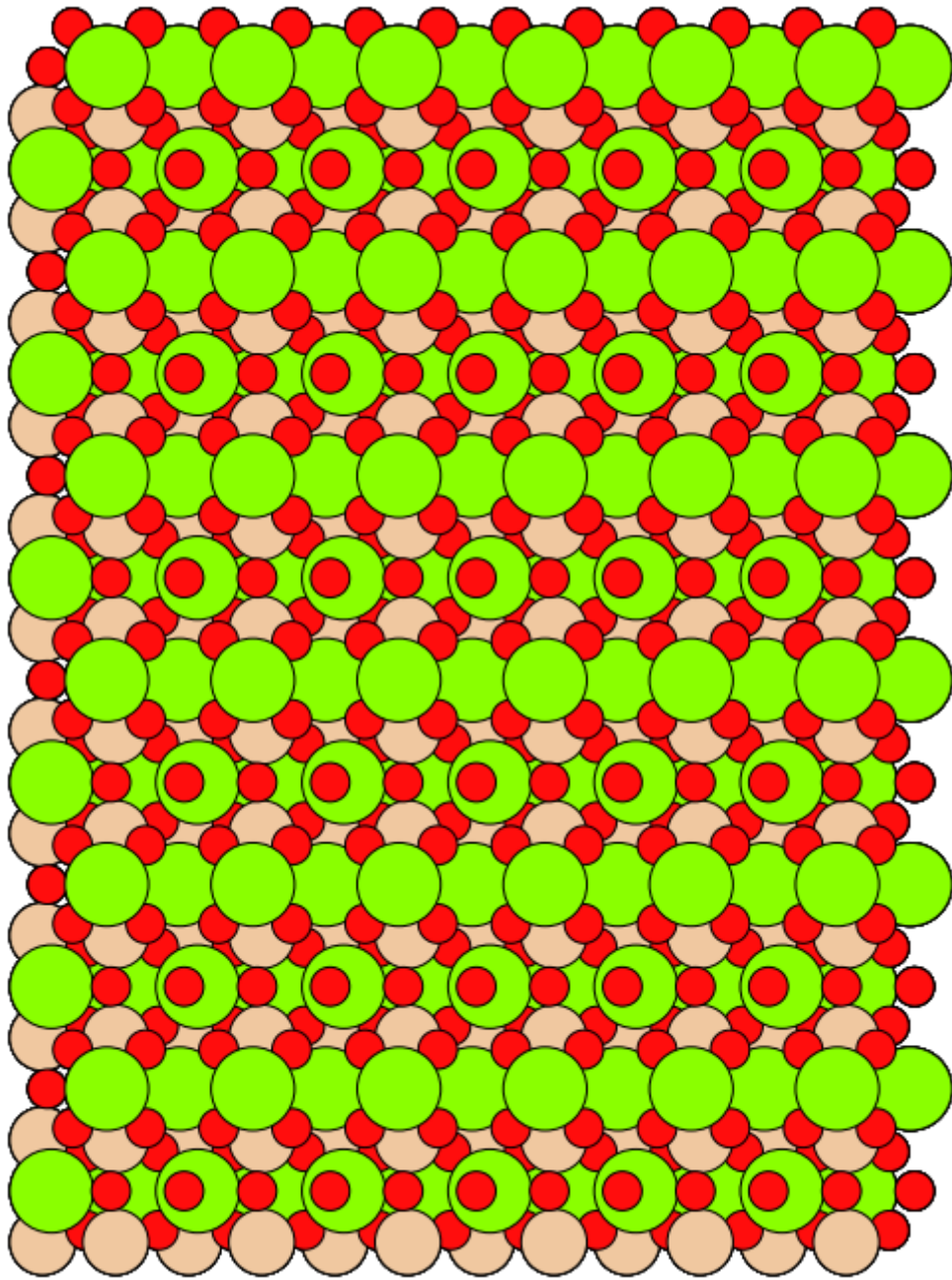


Рис 8.1 atoms1\_x27

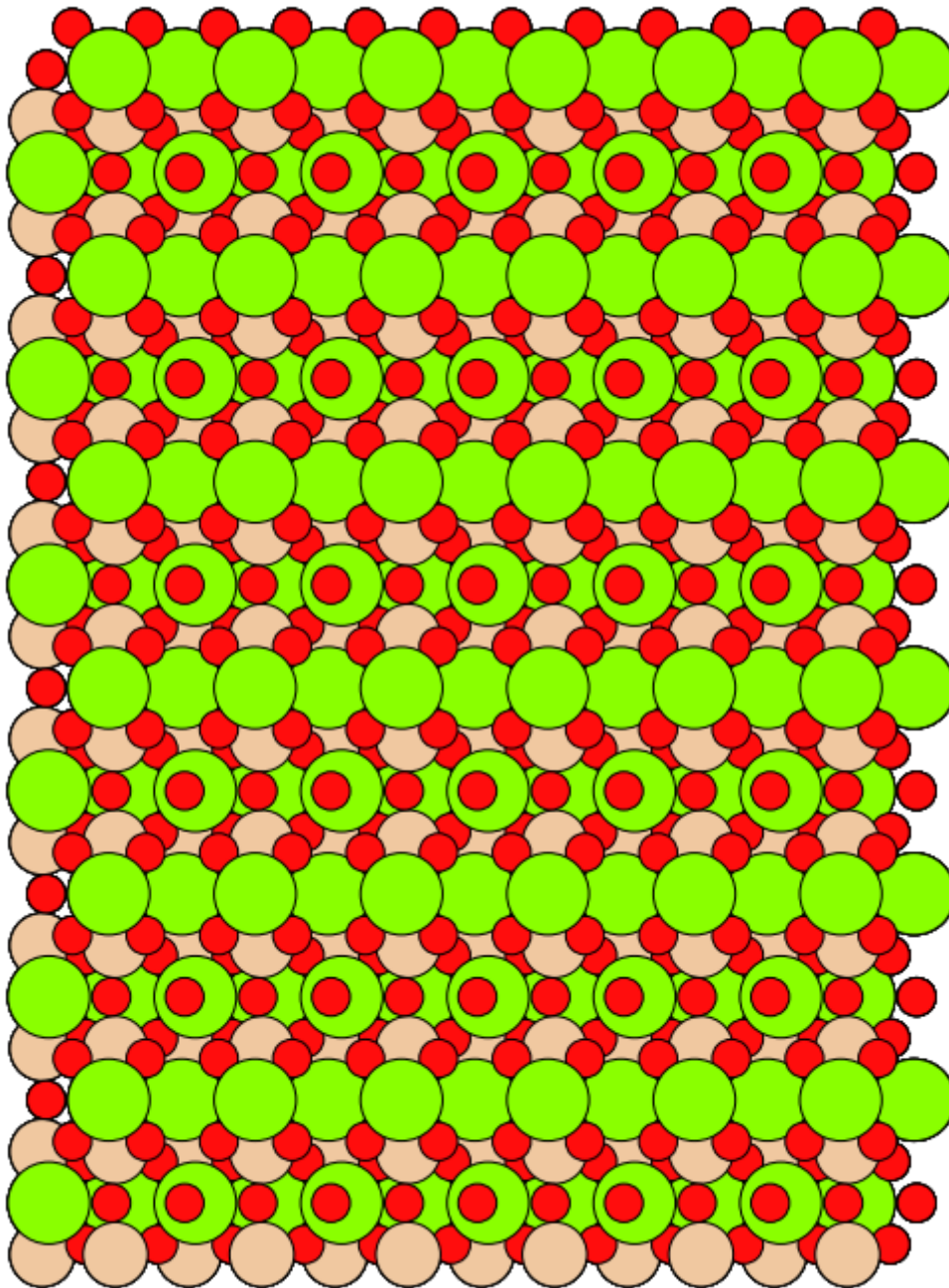


Рис 8.2 atoms2\_x27

Далее мы проводим расчет сдвигаемости с помощью функции mobility:

```
def mobility(atoms, a, atoms1, atoms2, r):
    neighbors1 = []
    neighbors2 = []
    w = np.zeros(len(atoms))
    S1 = distance.cdist(atoms.positions, atoms1.positions)
    S2 = distance.cdist(a.positions, atoms2.positions)
    for i in range(len(atoms)):
        x1=[]
        x2=[]
```

```

x1.append(atoms[i])
x2.append(atoms[i])
s = 0
n = 1
for j in range(len(S1[i])):
    if S1[i][j]<=r :
        x1.append(atoms1[j])
        x2.append(atoms2[j])
        s+=np.square(S1[i][j]-S2[i][j])
        n+=1
neighbors1.append(Atoms(x1, cell= atoms.cell))
neighbors2.append(Atoms(x2, cell=a.cell))

w[i] =s/n

```

```

return w, neighbours1, neighbours2

```

применяем ее:

```

w, neighbors1, neighbors2 = mobility(atoms1,
atoms2,atoms1_x27,atoms2_x27,r)
atoms1.tag, atoms = number_of_atoms(atoms1)
df = pd.DataFrame({
    'Element' : list(atoms1.get_chemical_symbols()),
    'No.' : list(atoms1.tag),
    'w' : list(w)
})
df=df.sort_values(by='w',ascending=False)
x = []
for i in atoms:
    x.append([i,df[df['Element']==i].mean()[0]])

```

В результате данные представлены в таблице 1.

Element	w	No.
Si	0.02567396962893858	25
Si	0.025673969628938552	1
Si	0.02567396962893854	29
Si	0.025673969628938483	5
Si	0.02567396962893847	27
-----	-----	-----
0	0.011352409239507434	3

0	0.011076735103853312	29
0	0.011076735103853212	31
0	0.0110767351038532	25
0	0.0110767351038531	27

Таблица 1. Значения сдвигаемости

а также среднюю сдвигаемость по каждому из элементов:

```
[['Mg', 0.016161467553483473],
 ['Si', 0.016547011867087458],
 ['O', 0.013209278386003151]]
```

которые хранятся в переменной `x`

Переменные - `neighbours1`, `neighbours2` хранят атомы, которые попали в координационную сферу для каждого из атомов, например, мы можем посмотреть как выглядит координационная сфера для Mg 1 с помощью команды

```
view(neighbors1[0]) (рис 9.1)
view(neighbors2[0]) (рис 9.2)
```

получаем:

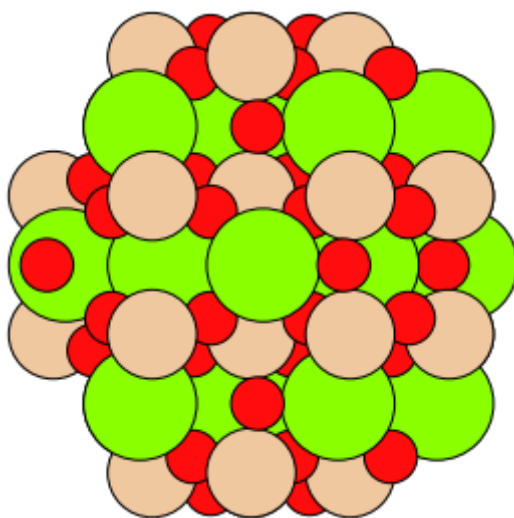


Рис 9.1 `neighbors1[0]`  
для не оптимизированной решетки

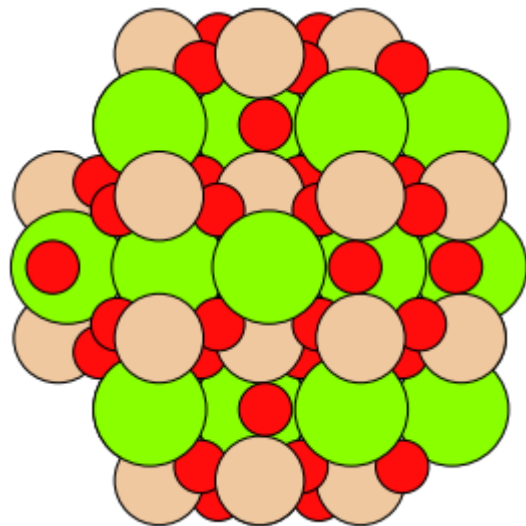


Рис 9.2 `neighbors2[0]`  
для оптимизированной решетки

Далее проведем следующее исследование - посмотрим зависимость  $\bar{\omega}(r)$ .

Для этого построим графики, на основе средних значений для каждого элемента(рис. 10):

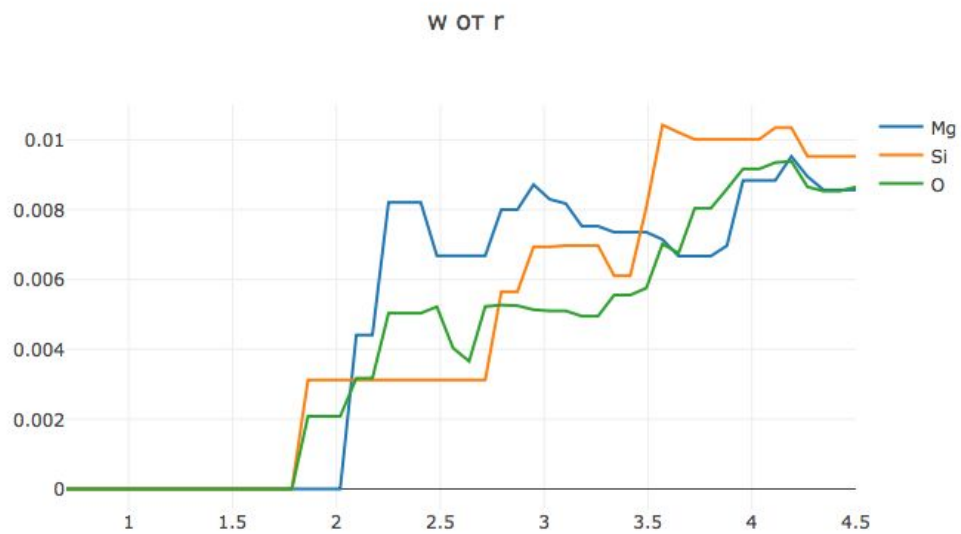
```
values = np.linspace(0.7, 4.5, 50)
x_y = []
for i in values:
```

```

x_y.append(relax(i))

x_y=np.array(x_y)
trace0 = go.Scatter(
    x=values,
    y=x_y.T[1][0],
    name='Mg'
)
trace1 = go.Scatter(
    x=values,
    y=x_y.T[1][1],
    name='Si'
)
trace2 = go.Scatter(
    x=values,
    y=x_y.T[1][2],
    name='O'
)
data = [trace0, trace1, trace2]
layout = {'title': 'w o T r'}
fig = go.Figure(data=data, layout=layout)
iplot(fig, show_link=True)
Получаем такой график:

```



Р и с . 10  $\bar{w}(r)$

## Выводы

- Нами были реализованы расчеты на языке программирования Python3, задействованные нами библиотеки позволяют ускорить обработку информации.
- Была значительно упрощена и улучшена визуализация результатов.
- Расчеты были проведены на кристаллической структуре высокобарной модификации  $MgSiO_3$  (bridgmanite).
- Добавлена возможность выгружать данные в формате “csv”, что позволит работать с ними в “Excel”



## Литература

- Урусов В.С., Еремин Н.Н., Оганов А.Р. (1997) Компьютерное моделирование структуры, свойств и устойчивости модификаций  $Al_2SiO_3$ . Ионное приближение // Международная конференция «Spectroscopy, X-ray and crystal chemistry of minerals» Казань
- Урусов В. С., Еремин Н. Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. — ГЕОС ГЕОС Москва, 2012.
- ASE - documentation, <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/>
- Dollase W.A. Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // Phys. Chem. Miner. V.6, 1980
- Dollase W.A. (1987) Distributions of interatomic distances in solid solutions of the NaCl type // Z. Kristallogr. V. 179
- Durham G.S., Hawkins J.A. (1951) Solid solutions of the alkali halides. II. The theoretical calculation of lattice constants, heats of mixing, and distributions between solid and aqueous phases // J. Chem. Phys. V.19
- Egor Polusmak Open Machine Learning Course. Topic 2. Visual Data Analysis with Python - <https://medium.com/>, 2018
- Meier W.M., Villiger H. (1969) Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerueststrukturen // Z. Krist. V.129,
- Wasastjerna L.A. (1946) Some experimental values of the atomic scattering factors. Thermal vibrations and lattice distortion in pure and mixed crystals // Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. V.13