

К. К. Абгарян

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ
в задачах математического моделирования
устойчивых структур
кристаллических материалов

Учебное пособие



МОСКВА
МАКС Пресс
2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)» (МАИ)
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР «ИНФОРМАТИКА И УПРАВЛЕНИЕ» РАН

К. К. Абгарян

**ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ
в задачах математического моделирования
устойчивых структур
кристаллических материалов**

Учебное пособие



МОСКВА – 2017

УДК 519.7 (075.8)
ББК 22.18 (я73)
А13

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ по гранту 16-08-01178 А

*Печатается по рекомендации Ученого Совета
факультета Информационных технологий и прикладной математики
Московского авиационного института (национального исследовательского университета)*

Рецензенты:

В. Н. Мордкович, доктор физико-математических наук, профессор
Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН;

И. Э. Иванов, кандидат физико-математических наук,
доцент физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Абгарян, Каринэ Карленовна.

А13 Вычислительные алгоритмы в задачах математического моделирования устойчивых структур кристаллических материалов: учебное пособие / К. К. Абгарян. – Москва: МАКС Пресс, 2017. – 100 с.
ISBN978-5-317-05706-0

В учебном пособии рассмотрены стационарные математические модели, применяемые в физике твердого тела для расчета устойчивых структур кристаллических материалов и их свойств. Приводятся основные положения квантово-механической модели и модели ионно-атомных радиусов. Основное внимание уделено построению на их основе эффективных вычислительных алгоритмов.

Представленные вычислительные методы и средства математического моделирования могут применяться при решении актуальных задач одного из важнейших направлений современной науки — создания новых материалов с заданными свойствами.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов технических университетов, научных работников, специализирующихся в области прикладной математики, вычислительных методов и структурного материаловедения.

Ключевые слова: численные методы и алгоритмы, математическое моделирование, оптимизация, плотность электронов, подвижность электронов, вычислительные алгоритмы.

УДК 519.7 (075.8)
ББК 22.18 (я73)

ISBN 978-5-317-05706-0

© Абгарян К. К., 2017
© Оформление. ООО «МАКС Пресс», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Глава 1. Моделирование устойчивых кристаллических структур.....	7
1.1. Основные понятия кристаллографии.....	8
1.1.1. Относительные координаты и расстояния.....	11
1.1.2. Конфигурация базисных атомов.....	12
1.1.3. Позиции Уайкова.....	13
1.2. Модель ионно-атомных радиусов.....	16
1.2.1. Критерий устойчивости кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов.....	21
1.2.2. Постановка оптимизационной задачи определения устойчивых структур в модели ионно-атомных радиусов в общем и кубическом случаях.....	23
1.2.3. Система алгоритмов для решения задачи плотной упаковки.....	31
1.2.3.1. Описание базы данных и основных массивов, задействованных в алгоритмах.....	33
1.2.3.2. Алгоритмы поиска устойчивых кристаллических структур для заданной химической формулы.....	45
Глава 2. Квантово-механическая модель твердого тела.....	56
2.1. Основные уравнения квантовой механики.....	57
2.2. Приближения для обменно-корреляционного функционала.....	65
2.3. Итерационный алгоритм решения уравнений Кона–Шэма в базисе плоских волн.....	67

2.4. Метод псевдопотенциалов	69
2.5. Метод проектированных присоединенных волн (PAW-метод)	71
2.6. Общая схема проведения первопринципных расчетов	73
Глава 3. Задачи расчета кристаллических структур и их свойств	76
3.1. Исследование на устойчивость кристаллических структур кубической симметрии с помощью модели ионно-атомных радиусов.....	76
3.1.1. Двухкомпонентные материалы. Оксиды металлов.....	77
3.1.2. Двух- и трехкомпонентные материалы. Соединения A^3B^5 (F43m).....	78
3.1.3. Трехкомпонентные материалы. Шпинели	80
3.1.4. Трехкомпонентные материалы. Перовскиты	81
3.2. Исследование электронных и структурных свойств тонких пленок InN и GaN на кремниевых подложках.....	83
Список литературы.....	93

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из важнейших направлений современных технологий является получение новых конструкционных материалов с заранее заданными свойствами. Наряду с промышленными способами их получения и технологиями, связанными с искусственным выращиванием кристаллических структур, в последнее время все большее значение приобретают различные методы компьютерного моделирования новых материалов. Такие подходы позволяют существенно сократить число натуральных экспериментов и время проведения расчетов различных свойств кристаллических структур.

Многие задачи прикладного вычислительного материаловедения связаны с необходимостью установления взаимосвязи между кристаллической структурой, электронными характеристиками атомов или ионов, составляющих твердое тело, и физическими свойствами. В учебном пособии представлены отдельные математические модели, численные методы и алгоритмы, используемые при проектировании и оптимизации современных кристаллических структур, позволяющие исследовать такие зависимости в вычислительном эксперименте.

В учебном пособии рассмотрены стационарные модели, параметры которых не меняются со временем. В первой главе представлена модель ионно-атомных радиусов, называемая также моделью «плотной упаковки» [1, 2]. Изложены вычислительные алгоритмы, позволяющие рассчитывать основные характеристики устойчивых кристаллических структур одно-, двух- и трехкомпонентных материалов. Во второй главе рассматривается квантово-механическая модель твердого тела, в основе которой лежит теория функционала электронной плотности (DFT), базирующаяся на уравнениях Кона-Шэма [3–5]. Представлена вычис-

лительная схема проведения первопринципных расчетов. В пособии показано что, применяя изложенные модели в комплексе, в частности, используя модель ионно-атомных радиусов для получения начальных данных об устойчивой кристаллической структуре исследуемого материала, можно, применяя далее квантово-механическую модель, достаточно точно воспроизводить атомно-кристаллическую структуру и энергетические свойства материалов, рассчитывать энергию адгезии и другие важнейшие свойства кристаллических структур. В третьей главе учебного пособия приводятся результаты расчета однокомпонентных, двухкомпонентных, трехкомпонентных кристаллических структур и их энергетических характеристик. Приведены примеры решения некоторых прикладных задач, в том числе расчет энергии адгезии в нитридных нанопленках.

Проведенные с применением данного подхода исследования могут быть использованы на практике для создания новых материалов с прогнозируемыми свойствами для авиационной и ракетно-космической отрасли.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов технических университетов, научных работников, специализирующихся в области прикладной математики, вычислительных методов и структурного материаловедения.

Глава 1

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

В настоящее время перспективным представляется применение методов компьютерного моделирования для расчета кристаллических структур и их свойств [6]. В данной работе рассматриваются модели первого масштабного уровня в которых время t считается зафиксированным и неизменным в течении всего изучаемого процесса. Представлена модель ионно-атомных радиусов и квантово-механическая модель твердого тела, в основе которой лежит теория функционала электронной плотности (DFT), базирующаяся на уравнениях Кона-Шэма [4].

В первой главе учебного пособия рассмотрена модель ионно-атомных радиусов, в которой решается вариационная задача определения минимального объема элементарной ячейки и соответствующих координат базисных атомов для кристаллической структуры с заданной химической формулой. Во второй главе квантово-механическая модель твердого тела представлена как оптимизационная задача определения равновесного состояния системы, характеризующегося электронной плотностью и соответствующей конфигурацией базисных атомов. Равновесное состояние системы соответствует минимальному значению ее полной энергии. В известных пакетах прикладных программ, таких как VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>), SIESTA, Quantum ESPRESSO и других, реализован квантово-механический подход.

Применяя представленные модели в комплексе, можно достаточно точно воспроизводить атомно-кристаллическую структуру и изучать энергетические свойства материалов, рассчитывать энергию адгезии, диффузионные барьеры и другие важнейшие

свойства кристаллических структур и процессов, связанных с ними. В третьей главе учебного пособия приводятся результаты расчета однокомпонентных, двухкомпонентных, трехкомпонентных кристаллических структур и их энергетических характеристик. Приведены примеры решения некоторых прикладных задач, в том числе, расчет энергии адгезии в нитридных нанопленках, а также расчет прогиба в гетероструктуре, который возникает при ее выращивании в лабораторных условиях. Представлены результаты моделирования нанокластера на поверхности сапфира и расчета заряда на интерфейсе в полупроводниковых гетероструктурах.

1.1. Основные понятия кристаллографии

В 1890 г., применив математический аппарат теории групп, русский математик Е.С. Федоров вывел 230 пространственных групп симметрии (Федоровских групп симметрии (Fedorov groups))-правил, которым подчиняются взаиморасположения частиц в кристалле [7]. Несколько позднее немецкий математик А. Шенфлис получил аналогичный результат и представил пространственные группы в виде таблиц, которые получили название таблиц Шенфлиса [8]. Для дальнейшего изложения нам потребуются ввести некоторые понятия и определения из кристаллографии.

При описании кристалла, помимо пространственных групп (F_g), с помощью которых задают топологию, используется понятие базис кристаллической структуры, под которым понимают полную совокупность координат центров атомов в ее симметрично независимой области (asymmetric unit). Соответственно атомы называют базисными. С помощью операций симметрии строится элементарная ячейка, которая в силу периодичности кристаллических структур может быть размножена. Известно, что центры атомов любой идеальной кристаллической структуры образуют в простых случаях одну или в общем случае несколько правильных систем точек. *Под правильной системой точек [7] (системой эк-*

вивалентных позиций) понимают совокупность точек, полученную размножением исходной точки всеми операциями симметрии данной пространственной группы. При этом каждая правильная система точек содержит лишь одну точку в независимой области. В каждой пространственной группе симметрии правильные системы точек подразделяются на так называемые позиции Уайкова (Wickoff position). Позиции Уайкова могут быть свободными (область в трехмерном пространстве), либо задаваться как плоскость, либо как прямая или как точка в трехмерном пространстве (точечная позиция). Базисные атомы исследуемого вещества [9–11] размещаются в конкретных позициях Уайкова в рамках топологии, задаваемой пространственной группой симметрии. Всего в 230 пространственных группах симметрии насчитывается 1731 позиция Уайкова. Они задаются с помощью символа, обозначающего Федоровскую группу симметрии и латинской буквы [8, 9] Например, $Pm\bar{3}m a$ обозначает позицию Уайкова a , относящуюся к Федоровской группе симметрии $Pm\bar{3}m$.

Под кристаллической структурой понимают «конечную совокупность правильных систем атомов с данной Федоровской группой» [12]. Кристаллическая структура описывается с помощью следующих характеристик:

- пространственная группа симметрии;
- метрические параметры элементарной ячейки (параллелепипеда Браве [1, 7, 13, 14]), к которым относятся постоянные решетки и углы между ними;
- позиции Уайкова центров базисных атомов, составляющих эту структуру, включая их индексы, обозначающие кратность позиции и числовые значения свободных координат этих позиций в элементарной ячейке (параллелепипеде Браве, построенном на репере Браве [9]).

Координаты всех атомов кристаллической структуры можно рассчитать, исходя из этих данных и используя Федоровские

группы симметрии [9] или уже упомянутые международные кристаллографические таблицы (таблицы Шенфлиса) [8].

Начнем рассмотрение материалов с идеальных кристаллов, которые представляют собой периодическую кристаллическую структуру с заданной химической формулой. Используем следующее определение химической формулы [2, 15].

Определение 1. Любое непустое подмножество символов элементов из таблицы Менделеева (ТМ), каждому из которых приписан индекс – некоторое положительное ненулевое целое число, назовем химической формулой. Пусть химическая формула задается выражением [2]:

$$F = A_{a_1}^i A_{a_j}^j A_{a_k}^k \dots A_{a_r}^r \quad (1.1)$$

Здесь $A_{a_i}^i$ – элемент из Таблицы Менделеева (ТМ), $i = \overline{1, m}$, число различных элементов равно r ($r \leq m$), m – число элементов в ТМ ($m = 127$), $A_{a_l}^l \neq A_{a_k}^k$, если $l \neq k$, $a_i > 0$ – число атомов элемента $A_{a_i}^i$ в формуле F , если $a_i = 1$, то $A_{a_i}^i = A^i$.

Например: химическая формула оксида алюминия Al_2O_3 в таких обозначениях запишется в виде $A_2^{13}A_3^8$.

Для определения свойств материала необходимо помимо химической формулы задать его кристаллическую структуру. Обозначим через $S(F)$, множество всех топологических типов кристаллических структур, на которых может быть реализована заданная химическая формула F . Под топологическим типом понимаем пространственную группу симметрии с однозначно определенными (с учетом кратностей) позициями Уайкова для базисных атомов. При этом топологический тип задает кристаллическую структуру для заданной химической формулы, но не определяет конкретного значения метрических параметров элементарной ячейки и координат позиций Уайкова. В работе [9] показано, что каждой химической формуле можно поставить в соответствие конечное число топологических типов кристаллических структур, в которых могут размещаться атомы системы,

т.е. $|S(F)| < +\infty$. В работах [2, 11] представлены алгоритмы и описание расчетного модуля, позволяющего для заданной химической формулы генерировать все возможные топологические типы кристаллических структур. После этого, для каждого из возможных топологических типов, на котором, согласно законам кристаллографии, может быть реализована заданная химическая формула, определяется конкретная кристаллическая структура. Как было отмечено ранее, для этого необходимо рассчитать метрические значения свободных параметров параллелепипеда Бравэ (постоянные решетки и углы между ними), а также определить координаты базисных атомов, расположенных в позициях Уайкова [2] выбранного топологического типа. Таким образом, зная химическую формулу вещества и применив представленный подход, можно получить конечное множество всех кристаллохимических формул, на которых она может быть реализована. Кристаллохимической формулой обозначают совокупность химической формулы рассматриваемого материала и его кристаллическую структуру [9].

1.1.1. Относительные координаты и расстояния

Обычно, при моделировании кристаллических структур координаты базисных атомов представляются в относительных координатах в косоугольной системе: $x'_{1i} = \frac{x_{1i}}{a}$, $x'_{2i} = \frac{x_{2i}}{b}$, $x'_{3i} = \frac{x_{3i}}{c}$. [16, 17]. Если начало координат находится в вершине элементарной ячейки, они выражаются в долях элементарных трансляций [16, 17]. Данные координаты характеризуют отношение длин косоугольных проекций радиус-вектора $r_i = (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$, выходящего из начала координат к длинам базисных векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – элементарных трансляции (параметров) решетки Браве (элементарной ячейки). Относительные координаты i -го атома представляют собой положительные числа в интервале от 0 до 1. Далее, штрихи использовать не будем, считая координаты атомов относительными.

$$\mathbf{r}_i = x_{1i}\mathbf{a} + x_{2i}\mathbf{b} + x_{3i}\mathbf{c}. \quad (1.2)$$

Параметры элементарной ячейки и относительные координаты атомов полностью определяют кристаллическую структуру. Если рассматривается ортогональный базис \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , тогда расстояние $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ между атомами i и j будет вычисляться по формуле:

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sqrt{\left(|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j})\right)^2 + \left(|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j})\right)^2 + \left(|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j})\right)^2} \quad (1.3)$$

В общем случае квадрат расстояния между центрами атомов вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)^2 = & \left(|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j})\right)^2 + \left(|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j})\right)^2 + \left(|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j})\right)^2 + \\ & + 2\left(|\mathbf{b}||\mathbf{c}|(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \alpha + |\mathbf{a}||\mathbf{c}|(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta + \right. \\ & \left. + |\mathbf{a}||\mathbf{b}|(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - x_{2j}) \cos \gamma\right). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь α, β, γ – межплоскостные углы. Таким образом для расчета различных характеристик кристаллов (длина связи, валентные углы и т.д.), в общем случае, помимо относительных координат базисных атомов $\mathbf{r}_i = \mathbf{X}(i) = (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$, $i = \overline{1, n}$, заданных в не ортогональном базисе $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, необходимо знать постоянные элементарной ячейки a, b, c и углы α, β, γ .

1.1.2. Конфигурация базисных атомов

Пусть для заданной химической формулы (1.1) известна ее кристаллическая реализация в виде конкретной Федоровской группы симметрии и позиций Уайкова (более подробно опишем далее), которые занимают ее базисные атомы. Для описания конфигурации, состоящей из n базисных атомов, будем использовать матрицу $K_{3n} = (\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_n^0)$, размерностью $3 \times n$, столбцы которой $\mathbf{r}_i^0 \in R^3$, $i = \overline{1, n}$, являются векторами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i) = \mathbf{X}(i, 0) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0))$ трехмерных координат базисных атомов для данной кристаллической структуры.

Координаты образа базисного атома (шара) A^i , находящегося в неэквивалентной позиции, полученные с использованием одно-

кратного применения операций симметрии обозначим через $\mathbf{X}(i, 1) = (x_{1i}(1), x_{2i}(1), x_{3i}(1))$. Пусть $\{X_n\}$ – множество координат базисных атомов симметрично независимой области системы. При «размножении» элементарной ячейки и базисных атомов с помощью операций симметрии, то есть при построении их образов в соседних ячейках, будем использовать аналогичные обозначения. Пусть $\{X_m\}$ – множество координат всех образов базисных атомов в элементарной ячейке и соседних с ней ячейках, полученные при помощи операций симметрии для заданной Федоровской группы. Через $\{X_h\}$ обозначим объединение элементов множества $\{X_m\}$ и множества базисных атомов $\{X_n\}$. Этому множеству координат поставим в соответствие цу K_{3h} , описывающую конфигурацию, состоящую из $h = n + m$ атомов.

1.1.3. Позиции Уайкова

Условие расположения базисного атома из конфигурации K_{3n} в заданной позиции Уайкова может означать, что центр атома находится в определенном объеме, располагается на плоскости, на прямой или занимает точечную позицию. Для i -го базисного атома ($i = \overline{1, n}$), находящегося в позиции Уайкова w_i , с координатами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{r}(i, 0)$ это условие выражается системой уравнений или неравенств, ограничивающих область изменения координат этого атома. Пусть

$$\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i, 0) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0)) \in W^0(w_i).$$

В общем случае, для заданной группы симметрии множество W^0 определяется следующим образом [2]:

$$W^0 = \left\{ \mathbf{K}^w = (k_1^w, k_2^w, k_3^w): \mathbf{K}^w = \mathbf{V}_o^w + \sum_{i=0}^{n_w} \xi_i \mathbf{V}_i^w, (\xi_i \in R, n_w = \overline{0, 3}), \right. \\ \left. \sum_{i1=1}^3 a_{i1, j1} x_{i1}^w \leq b_{j1}, j1 = \overline{1, Nb} \right\}.$$

Здесь:

Nb – число неэквивалентных неравенств, определяющих asymmetric unit в конкретной позиции Уайкова (информация из базы данных);

x_{i1}^w – координата атома в позиции Уайкова w ;

n_w – размерность позиции Уайкова;

V_o^w – радиус-вектор, определяющий одну из точек в позиции Уайкова w ;

V_i^w – радиус-вектор, определяющий допустимые направления движения в позиции Уайкова w ;

$a_{i1,j1}$ и b_{j1} коэффициенты, определяющие неравенства, задающие элементарную ячейку.

Для построения образов базисных атомов применяются операции симметрии по каждой Федоровской группе, информация по которым хранится в кристаллографической базе данных. Используем следующие обозначения:

$$\mathbf{X}(i, s) = (x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s)) = (X[1, i, s], X[2, i, s], X[3i, i, s]) \in W_s(w_i).$$

Можно показать, что:

$$\mathbf{X}(i, s) = \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \dots \mathbf{S}_s(\mathbf{X}(i, 0)) + \mathbf{T}_s, \quad i = \overline{1, n}, \quad s = \overline{0, Nso}.$$

Здесь Nso – число операций симметрии в заданной Федоровской группе, $\mathbf{S}_s(\mathbf{X}(i, 0))$ – матрица преобразований, \mathbf{T}_j – вектор трансляций [25].

Множество всех координат базисных атомов и их образов принадлежит области W , так что:

$$\{X_h\} = \{\mathbf{X}(i, 0), \mathbf{X}(i, 1), \dots, \mathbf{X}(i, s)\}_{i=1}^n \in W = \bigcup_{s=0}^{Nso} W_s(w_i), \quad i = \overline{1, n}.$$

Пусть задана произвольная Федоровская группа симметрии F_g . Обозначим через w_i позицию Уайкова в данной Федоровской группе. Опишем позицию Уайкова w_i , в которой располагается i -й базисный атом конфигурации :

$$\begin{aligned}
0 &\leq x_{1i}(0) \leq C_{1i}^{w_i}, \\
0 &\leq x_{2i}(0) \leq C_{2i}^{w_i}, \\
0 &\leq x_{3i}(0) \leq C_{3i}^{w_i}.
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Здесь $C_{1i}^{w_i}$, $C_{2i}^{w_i}$, $C_{3i}^{w_i}$ – константы, причем:

$$0 \leq C_{1i}^{w_i} \leq 1, 0 \leq C_{2i}^{w_i} \leq 1, 0 \leq C_{3i}^{w_i} \leq 1, \quad i = 1, \dots, Nwy \tag{1.6}$$

Здесь Nwy – число позиций Уайкова в заданной Федоровской группе симметрии F_g . Неравенства (1.5)–(1.6) определяют области изменения координат i -го базисного атома ($i = \overline{1, n}$), в позиции Уайкова w_i .

Пусть i -ый базисный атом кристаллической структуры рассматриваемого вещества, с координатами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i, 0)$ занимает в Федоровской группе F_g точечную позицию Уайкова w_i . Например, $w_i = c: \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$. Тогда координаты i -го базисного атома однозначно определены и равны значениям констант $C_{1i}^{w_i}$, $C_{2i}^{w_i}$, $C_{3i}^{w_i}$, то есть:

$$\begin{aligned}
x_{1i}(0) &= C_{1i}^{w_i} = \frac{1}{3}, \quad x_{2i}(0) = C_{2i}^{w_i} = \frac{2}{3}, \quad x_{3i}(0) = C_{3i}^{w_i} = 0. \\
\mathbf{r}_i^0 &= \mathbf{X}(i, 0) = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right).
\end{aligned}$$

Если базисный атом размещается в позиции w_i , которая задает прямую, тогда центр базисного атома \mathbf{r}_i^0 может находиться на прямой, которая описывается неравенствами (1.5). Например, $w_i = d: (x, 0, 0)$, тогда компоненты вектора \mathbf{r}_i^0 определяются соотношениями:

$$0 < x_{1i}(0) \leq C_{1i}^{w_i}, \quad x_{2i}(0) = 0, \quad x_{3i}(0) = 0.$$

Если w_i описывает плоскость в которой могут изменяться координаты базисного атома, то центр базисного атома \mathbf{r}_i^0 может находиться в любой точке этой плоскости.

Например, если $w_i = e: (x, x, 0)$, тогда центр базисного атома $\mathbf{r}_i^0 = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), 0)$, может находиться в любой точке плоскости.

Если $w_i = f: (x, x, z)$ – свободная позиция Уайкова, тогда базисный атом $r_i^0 = (x_{i1}(0), x_{i2}(0), x_{i3}(0))$ находясь в такой позиции, может занимать произвольную точку в элементарной ячейке.

Пусть с помощью алгоритма из [9, 11] мы определили, что перовскит с химической формулой CaTiO_3 ($A^{20}A^{22}A_3^{16}$) может быть реализован в Федоровской группе симметрии G ($Pm\bar{3}m$ – кубическая, $a = b = c$ постоянные решетки, $k_G = 14$). Для краткости в данном примере обозначим $x_{1i}(0) = x_{1i}, x_{2i}(0) = x_{2i}, x_{3i}(0) = x_{3i}$. Вариантов размещения базисных атомов CaTiO_3 с учетом кратностей позиций Уайкова может быть несколько. Рассмотрим случай, когда:

– первый базисный атом с центром в r_1^0 , соответствующий атому Са (A^{20}) занимает позицию $w_1 = g$ (область), $\frac{a}{2}(x_{11}, x_{21}, x_{31})$, $0 < x_{11} < 1$, здесь $C_{11}^g = 1$;

– второй базисный атом с центром в r_2^0 , соответствующий атому T_1 (A^{22}) занимает позицию $w_2 = g$ (область), $\frac{a}{2}(x_{12}, x_{22}, x_{32})$, $0 < x_{12} < 1$, здесь $C_{12}^g = 1$;

– третий базисный атом с центром r_3^0 , соответствующий атому O_3 (A_3^{16}) занимает позицию $w_3 = k$ (плоскость), $\frac{a}{2}(x_{13}, x_{23}, 0)$, $0 < x_{13} < 1$, $0 < x_{23} < 1$, $x_{33} = 0$, здесь $C_{13}^k = C_{23}^k = 1$, $C_{33}^k = 0$.

Как видно из приведенного примера, задание позиций Уайкова оставляет существенный произвол в выборе расположения базисных атомов, например, с точностью до размещения на прямой или плоскости. Этот произвол устраняется определением их расположения согласно критерию, который зависит от выбора оптимизационной модели.

1.2. Модель ионно-атомных радиусов

Для определения метрических параметров (постоянных решетки, координат базисных атомов и т.д.) необходимо использовать модель твердого тела, которая отражает тип химической связи исследуемого материала. Так при моделировании ионных

кристаллов или металлов и их оксидов для определения метрических параметров можно воспользоваться моделью ионно-атомных радиусов («модель плотной упаковки»), описанной в [1, 2, 14], в которой атомы представляются твердыми неупругими шарами с ионными (атомными) радиусами, зависящими от элемента, валентности и координационного числа. Шары, соответствующие положительно и отрицательно заряженным ионам (катионам и анионам), притягиваются друг к другу, а шары с одинаковыми знаками зарядов отталкиваются. Такая модель хорошо воспроизводит центрально-симметричную химическую связь. Данный подход может быть применен и в общем случае, например, при моделировании кристаллов с ионно-ковалентной химической связью, так как большинство из них устроены по принципу плотной упаковки, согласно которому достигается состояние, соответствующее минимуму внутренней энергии системы. Однако, погрешность при определении метрических параметров для кристаллов с не центрально-симметричными связями может оказаться значительной. В связи с этим, при моделировании ковалентных кристаллов в первом приближении чаще всего используется известная модель Л. Полинга [13], в которой атомы материала представлены многогранниками, что позволяет лучше воссоздать несимметричную химическую связь. Применение приведенных выше, так называемых «простых», моделей, дает возможность выделить из всех вероятных с точки зрения законов кристаллографии кристаллических структур, совместных с заданной химической формулой, устойчивые и определить для них в первом приближении метрические параметры.

Критерием устойчивости кристаллической структуры с заданной химической формулой, федоровской группой симметрии и с базисными атомами размещенными в определенных позициях Уайкова, может быть условие достижения минимума внутренней энергии системы. Для ионных кристаллов она может быть описана, например, при помощи функционала:

$$P(\{\mathbf{r}_{ij}\}) = \left(\prod_i \prod_{a_{i=1}}^k \delta(f^{a_i}\{\mathbf{r}_{ij}\}) \right) \exp(-\beta \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)), \quad (1.7)$$

где произведение δ -функций ограничивает область изменения векторов $\{\mathbf{r}_i\}$, а U – парный потенциал взаимодействия ионов. Положительный параметр ассоциируется с обратной температурой $\beta \approx \frac{1}{T}$.

Парный потенциал U взаимодействия шаров может быть описан формулой (1.8):

$$U(r) = \begin{cases} \mu r^{-n}, & r \leq R_i + R_j \\ -u(r), & r > R_i + R_j \end{cases} \quad (1.8)$$

Здесь R_i – атомный или ионный радиус i -го шара, r – расстояние между шарами. Если выполняется условие $r \leq R_i + R_j$, потенциал (1.8) описывает сильное отталкивание при перекрытии электронных оболочек атомов, $n \approx 100$. При $r > R_i + R_j$ потенциал (1.8) должен описывать тенденцию к плотной упаковке шаров, поэтому в качестве $u(r)$ выбирается неотрицательная возрастающая функция, которая играет роль штрафной функции (функции притяжения).

Задача состоит в определении координат базисных атомов и метрических параметров элементарной ячейки, на которых достигается минимум функционала (1.7), построенного для каждого из таких топологических типов.

В работе [2] было показано, что добиться минимизации функционала (1.7) можно за счет варьирования размеров элементарной ячейки, определив при этом оптимальную конфигурацию базисных атомов, расположенных в соответствующих позициях Уайкова. Такую задачу можно решать разными способами, например, используя метод имитации отжига (Simulated annealing) [18], методы дискретной оптимизации [19], метод Монте-Карло [20] и т.д. Сложность решения задачи в такой постановке состоит в выборе первоначальной конфигурации базисных атомов и в правилах изменения их взаиморасположений в ходе выполнения вычислительного алгоритма. Для того, чтобы не потерять однозначности решения задачи, необходимо производить выбор начальной конфигурации базисных атомов и все их пере-

мещения в рамках позиций Уайкова, определенных для конкретного топологического типа. При этом должно учитываться условие не перекрывания радиусов соседних атомов.

С другой стороны, известно, что более шестидесяти процентов существующих в природе кристаллов подчиняются принципу плотной упаковки [1] (см. рис. 1.1), согласно которому минимальное значение внутренней энергии системы достигается на плотноупакованных структурах (рис. 1.1).

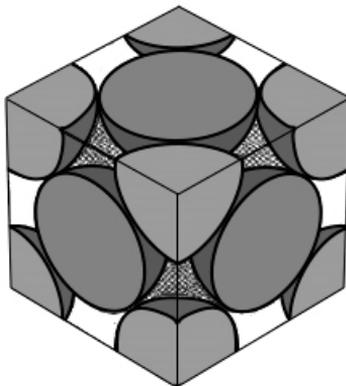


Рис. 1.1. Вырезанная в форме куба часть пространства с гранецентрированной кубической упаковкой [22]

В работе [2] сформулирована замкнутая математическая задача, описывающая поиск всех возможных кристаллических структур, совместных с заданной химической формулой, на основе модели ионно-атомных радиусов. Представлена постановка различных вариантов оптимизационных задач для моделирования кристаллов с ненаправленными связями, в том числе, металлов и их оксидов. В модели используют одну из двух систем радиусов – ионную или атомную. Если в кристалле присутствуют ионно-ковалентные связи, то обе системы радиусов дают похожий результат. Однако, предпочтительнее использовать ионную, так как она учитывает зависимость радиуса атома как от химического элемента, так и от валентности иона в конкретном кристалле, а также от числа окружающих атомов, т.е. от координационного

числа [21, 22]. В основе модели лежит принцип максимального заполнения, согласно которому под действием сил притяжения атомы стремятся сблизиться друг с другом, так чтобы допустимое число кратчайших контактов было максимальным, что соответствует минимуму потенциальной энергии системы атомов. При этом в устойчивой кристаллической структуре в рамках данной модели никакие два катиона не должны соприкасаться, каждый катион должен касаться хотя бы одного аниона. В ходе различных вариаций координат базисных атомов в рамках разрешенных позиций Уайкова, должно выполняться условие, при котором атомы могут сблизиться на расстояние не меньшее, чем сумма их радиусов, то есть до касания. При этом, плотность упаковки, как функция координат центров шаров и объема элементарной ячейки, достигает локального максимума (при вариации параметров, не приводящих к перекрытию шаров).

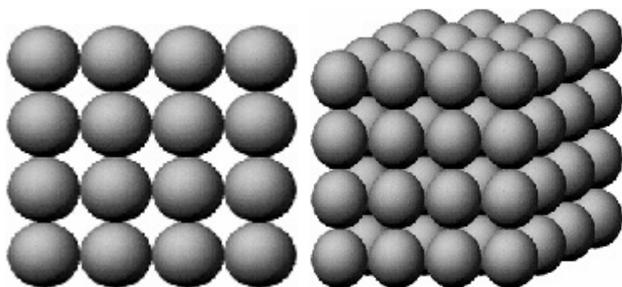


Рис. 1.2. Простая кубическая упаковка $\rho = 0.53$

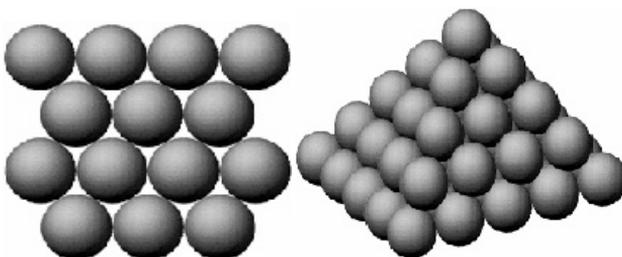


Рис. 1.3. Гранецентрированная кубическая упаковка $\rho = 0.74$

В случае, когда система ионных радиусов приводит к оптимальной структуре, в которой катионы касаются друг друга, это говорит о невозможности лишь с помощью ионно-ковалентных связей описать кристалл и требуется применить систему атомных радиусов. В таком случае, искомая плотноупакованная структура (рис. 1.1 из [22]) удовлетворяет условию строгого локального максимума плотности упаковки, то есть любая разрешенная вариация параметров приведет к уменьшению плотности упаковки. Известно, что для большинства существующих кристаллов значения плотности упаковки изменяются в интервале [0,47–0,74]. На рис. 1.2 и 1.3 в качестве примера приведены наиболее известные плотноупакованные структуры – простая кубическая и гранецентрированная кубическая.

1.2.1. Критерий устойчивости кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов

Рассмотрим трехкомпонентный материал с заданной химической формулой $A_{a_i}^i A_{a_j}^j A_{a_k}^k$, здесь $A_{a_i}^i, A_{a_j}^j, A_{a_k}^k$ – химические элементы из таблицы Менделеева (ТМ). Выберем один из топологических типов (Федоровская группа симметрии и набор позиций Уайкова), в которых могут размещаться базисные атомы с учетом кратностей, задаваемых химической формулой. Далее применяя операции симметрии, создавая образы базисных атомов, входящих в симметрично независимую область элементарной ячейки, получаем координаты атомов всей элементарной ячейки. Используя свойства периодичности кристаллических структур, при помощи операций симметрии, «размножая» элементарную ячейку [2] и координаты базисных атомов по всем направлениям, создаются образы атомов исходной элементарной ячейки в соседних ячейках. Теоретически, продолжая данный процесс по всем направлениям можно воссоздать структуру идеального кристалла.

Известно, что плотная упаковка соответствует минимуму внутренней энергии системы и минимальному объему элементарной ячейки V^0 . Сформулируем критерий устойчивости кри-

сталлической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов (плотной упаковки).

Кристаллическую структуру, соответствующую заданной химической формуле, атомы которой расположены в Федоровской группе симметрии с определенными позициями Уайкова для которых выполнено условие не перекрывания радиусов будем считать устойчивой если объем (постоянная решетки, в кубическом случае) элементарной ячейки достигает минимума, а соответствующее значение плотности упаковки лежит в интервале от 0.47 до 0.74.

В случае кубической симметрии проблема определения устойчивой кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов сводится к определению конфигурации базисных атомов, на которых достигается минимум постоянной решетки.

Введем следующие обозначения. Пусть A^i – обозначает шар (атом), соответствующий химическому элементу $A_{a_i}^i$, с радиусом $R(i) = R_i$, находящийся в заданной позиции Уайкова, а A^j – обозначает шар, соответствующий элементу $A_{a_j}^j$, с радиусом $R(j) = R_j$ также находящийся в своей позиции Уайкова, шар A^k , с радиусом $R(k) = R_k$ соответствует $A_{a_k}^k$. Согласно законам кристаллографии, в рамках одной элементарной ячейки шары (атомы) одного сорта могут занимать различные неэквивалентные положения, то есть находиться в положениях с разными координатами центров (в разных позициях Уайкова).

Через A обозначим множество всех шаров элементарной ячейки, находящихся в неэквивалентных позициях, а через B обозначим объединенное множество, в которое входят шары из A и их образы в соседних ячейках. Рассмотрим конечное множество всех возможных пар шаров $\{(i, j)\}$, где i пробегает множество позиций шаров, находящихся в неэквивалентных позициях Уайкова в рамках элементарной ячейки ($\{X_n\}$), а j – пробегает все позиции шаров в пределах этой элементарной ячейки и соседних с ней ячеек ($\{X_h\}$).

С помощью модели ионно-атомных радиусов определим метрические параметры кристалла. Расстояние между шарами A^i, B^j рассчитывается по формуле (1.4). Пусть $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ – расстояние между i -м и j -м атомами, с соответствующими радиусами $R(i), R(j)$.

Согласно условию не перекрывания шаров, для любой пары шаров i, j должно выполняться выражение:

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \geq R(i) + R(j). \quad (1.9)$$

Здесь $R(i)$ и $R(j)$ – радиусы i -го и j -го шаров из элементарной ячейки и соседних с ней ячеек, $i = \overline{1, n}$, $j = \overline{1, h}$.

Отметим, что если рассматриваются расстояния между шарами одного радиуса, т.е. обозначающими один и тот же элемент, находящийся в определенной позиции Уайкова, то учитываются только пары шаров (атомов), один из которых находится в основном базисном положении, а другой является его образом, полученным при помощи операций симметрии.

1.2.2. Постановка оптимизационной задачи определения устойчивых структур в модели ионно-атомных радиусов в общем и кубическом случаях

Наиболее плотная упаковка может быть получена, если параметры решетки подобраны таким образом, что объем ячейки будет минимальным.

Необходимо отметить, что значение объема V^0 элементарной ячейки зависит от того, в какой системе (ионных или атомных) радиусов проводятся вычисления. Кроме того, в зависимости от сингонии рассматриваемого кристалла, формулы для расчета значения объема V^0 элементарной ячейки различаются. Под сингонией понимаем классификацию кристаллографических групп симметрии, кристаллов и кристаллических решёток в зависимости от системы координат (координатного репера).

Существует семь сингоний:

- гексагональная ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$),
- кубическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- моноклинная ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$);
- триклинная ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$);
- тетрагональной ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):
- орторомбическая ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- ромбоэдрическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$).

В рамках модели ионно-атомных радиусов рассмотрим постановку задачи поиска устойчивой кристаллической структуры, для заданной химической формулы **в общем случае**.

Для расчета объема элементарной ячейки для любой из семи сингоний можно использовать следующее выражение [25]:

$$V(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\det G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}))^{\frac{1}{2}}, \quad (1.10)$$

где $G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ – матрица Грамма:

$$G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}, \mathbf{a}) & (\mathbf{a}, \mathbf{b}) & (\mathbf{a}, \mathbf{c}) \\ (\mathbf{b}, \mathbf{a}) & (\mathbf{b}, \mathbf{b}) & (\mathbf{b}, \mathbf{c}) \\ (\mathbf{c}, \mathbf{a}) & (\mathbf{c}, \mathbf{b}) & (\mathbf{c}, \mathbf{c}) \end{bmatrix}.$$

Элементами матрицы являются скалярные произведения векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

Выражая определитель через параметры $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, получим:

$$V(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Таким образом, если заданы углы α, β, γ , то задача плотной упаковки заключается в минимизации объема ячейки по параметрам элементарной ячейки a, b, c , зависящим от $\{X_n\} \in W$:

$$\min_{a,b,c} V(a, b, c),$$

при выполнении ограничений, соответствующих условию не перекрывания шаров (1.9).

В случае сингонии:

– кубической, $V_K = a^3$;

– моноклинной, $V_M = abcsin \beta$;

– гексагональной ($a = b, \gamma = 120^\circ$), $V_{\text{гек}} = a^2 c \sin \gamma = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Для ромбоэдрической и триклинной сингоний формулы для вычисления объема элементарной ячейки выводятся из (1.11) несколько сложнее.

Кубический случай

Для кубической симметрии можно ввести независимые от постоянной решетки относительные расстояния между классами \mathbf{A} и \mathbf{B} неразличимых атомов [23]:

$$R(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \frac{1}{a} \min_{A^i \in \mathbf{A}, B^j \in \mathbf{B}} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1.12)$$

Здесь a – постоянная элементарной ячейки (параметр решетки Браве), i – номер шара из класса \mathbf{A} , а j – номер шара в классе \mathbf{B} (не рассматриваются случаи, когда $j = i$, т.е. атом A из класса \mathbf{A} сравнивается с атомом из класса \mathbf{B} , который фактически является тем же самым атомом A , так как в этом случае $\rho(\mathbf{r}_{A^i}, \mathbf{r}_{B^j}) = 0$). При этом, выполняется соотношение (1.9) $\forall i, j, i \neq j$ для всех пар шаров. С учетом (1.12) можем записать:

$$a \times R(\mathbf{A}, \mathbf{B}) \geq R(\mathbf{A}) + R(\mathbf{B}), \quad (1.13)$$

здесь $R(\mathbf{A}), R(\mathbf{B})$ – радиусы любого из шаров, принадлежащих, классу \mathbf{A} и \mathbf{B} соответственно

Согласно модели ионно-атомных радиусов в случае кубической решетки, для заданного набора атомов, размещенных в своих позициях Уайкова, наиболее плотная упаковка, соответствующая минимуму полной энергии рассматриваемой системы, достигается при минимальном значении постоянной элементарной ячейки a . Обозначим через $\{X_h\}$ множество всех независимых координат, центров шаров, находящихся в заданных позици-

ях Уайкова. Наиболее плотная упаковка рассматриваемой системы атомов получится, когда будет выполнено условие:

$$a = \min_{\{X\}} \max_{\{(A,B)\}} \frac{R(A) + R(B)}{R(A, B)}. \quad (1.14)$$

По полученным локальным минимумам постоянной решетки для рассматриваемой химической формулы можно вычислить плотности упаковки соответствующей системы атомов (шаров) с заданной кристаллической структурой.

Плотность упаковки для рассматриваемой системы атомов (шаров), может быть рассчитана при помощи следующей формулы:

$$\rho = \frac{4}{3} \pi \frac{\sum_A \nu(A) R^3(A)}{V^0}, \quad (1.15)$$

где V^0 – объем элементарной ячейки. Здесь сумма берется по классам неэквивалентных атомов, $\nu(A)$ – число атомов в классе A в расчете на одну элементарную ячейку (кратность соответствующей позиции Уайкова). В случае кубической симметрии имеем $V^0 = a^3$ и формула (1.15) принимает вид:

$$\rho = \frac{4}{3} \pi \frac{\sum_A \nu(A) R^3(A)}{a^3}. \quad (1.16)$$

Общий случай (минимизация объема элементарной ячейки)

Задача плотной упаковки состоит в определении конфигурации базисных атомов, расположенных в заданных позициях Уайкова, которой соответствует минимальный объем элементарной ячейки V^0 .

Для i -го и j -го атомов рассматриваемой системы, согласно модели ионно-атомных радиусов, должно выполняться условие (1.9).

Задача существенно упрощается, если кроме углов известны отношения длин трансляций:

$$a/b = \mu, \quad a/c = \eta, \quad b/c = \nu = \eta/\mu.$$

Тогда выражение для расстояния между шарами A^i, B^j (1.4) примет вид:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = & (a^2(x_{1i} - x_{1j})^2 + a^2 / \mu^2(x_{2i} - x_{2j})^2 + a^2 / \eta^2(x_{3i} - x_{3j})^2 + \\ & + 2a^2 / \mu(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - x_{2j}) \cos \alpha + 2a^2 / \eta(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta + \\ & + 2a^2 / (\mu\eta)(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \gamma)^{1/2}. \end{aligned}$$

Постоянные решетки могут быть определены явно:

$$a = \max_{i,j} \left(\frac{R(i) + R(j)}{\bar{r}_{i,j}} \right), \quad b = \mu a, \quad c = \eta a, \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = & ((x_{1i} - x_{1j})^2 + 1 / \mu^2(x_{2i} - x_{2j})^2 + 1 / \eta^2(x_{3i} - x_{3j})^2 + \\ & + 2 / \mu(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - x_{2j}) \cos \alpha + 2 / \eta(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta + \\ & + 2 / (\mu\eta)(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \gamma)^{1/2}. \end{aligned}$$

Рассмотренная процедура позволяет рассчитать параметры решетки при заданных координатах атомов в базисной ячейке. Эта процедура повторяется в оптимизационном цикле, в котором в рамках допустимых позиций варьируются координаты x_{1i}, x_{2i}, x_{3i} базисных атомов с целью достижения максимально плотной упаковки:

$$a = \min_{\{X\}} \max_{i,j} \left(\frac{R(i) + R(j)}{\bar{\rho}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} \right), \quad b = \mu a, \quad c = \eta a. \quad (1.18)$$

В этом случае, используя формулу (1.11) можем записать задачу определения координат базисных атомов $\{X_n^*\}$ на которой достигается оптимальный объем элементарной ячейки в следующем виде:

$$\begin{aligned} V^0(\{X_n^*\}) = & \min_{\{X_n\} \in W} V(\{X_n\}) \min_{\{X_n\} \in W} (abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \\ & + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma))^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Подставим (1.18) в (1.19):

$$V^0(\{X_n^*\}) = \min_{\{X_n\} \in W} V(\{X_n\}) = \min_{\{X_n\} \in W} \left\{ \mu \eta \left(\max_{i,j} \frac{R(i)+R(j)}{\bar{\rho}(r_i,r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (1.20)$$

Здесь $\{X_n\}$ – множество всех возможных координат конфигураций K_{3n} базисных атомов при которых их радиусы не перекрываются и центры атомов находятся в заданных позициях Уайкова. $V(\{X_n\})$ -объем элементарной ячейки, соответствующий конфигурации K_{3n} базисных атомов с координатами $\{X_h\} = \{X(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \bigcup_{s=0}^{Nso} W_s(w_i)$, $i = \overline{1, n}$, Nso – число операций симметрии в заданной Федоровской группе. W – область, задаваемая позициями Уайкова, соответствующими заданной федоровской группе симметрии, в которых размещаются центры атомов(шаров) рассматриваемой системы.

Кристаллическая решетка будет иметь минимальный объем в случае, когда шары максимально плотно упакованы, то есть соприкасаются друг с другом. Сформулируем оптимизационную задачу нахождения устойчивой, в рамках модели ионно-атомных радиусов, кристаллической структуры для заданной химической формулы.

Пусть необходимо найти такие координаты базисных атомов элементарной ячейки, при которых достигаются локальные минимумы V^0 объема элементарной кристаллической ячейки. Необходимо учесть, что согласно модели шары могут сближаться до касания, оставаясь в своих позициях Уайкова. При этом очевидно, что чем ближе шары сближаются друг с другом, тем меньше будет объем элементарной ячейки. Тогда оптимизационную задачу можно поставить следующим образом- необходимо найти все возможные конфигурации базисных атомов, при которых достигаются локальные минимумы объема элементарной ячейки V^0 , что соответствует нахождению решения соответствующей задачи на минимакс (будет представлена далее) из [2].

Сформулированная таким образом задача представляет собой минимаксную задачу со связанными ограничениями, то есть с ограничениями накладываемыми на расположения центров базисных атомов (шаров) в заданных позициях Уайкова и на выполнение условия не перекрывания радиусов (1.27), которое должно выполняться для всех возможных пар шаров, участвующих в рассмотрении. При этом учитываются как базисные атомы (шары) основной элементарной ячейки, так и их образы, построенные при помощи операций симметрии в соседних элементарных ячейках. Как отмечалось выше, в модели ионно-атомных радиусов используют одну из двух систем радиусов ионную или атомную. В рамках такой постановки задачи можно рассматривать процесс поиска устойчивых структур для ионных кристаллов, металлов и их оксидов и отдельных соединений с ионно-ковалентными связями (например, некоторые перовскиты). Далее приведем постановки оптимизационных задач для системы ионных радиусов, атомных радиусов и систем с перекрывающимися радиусами, которая может использоваться для моделирования металлов и их оксидов.

Постановка оптимизационной задачи для системы ионных радиусов

Пусть для рассматриваемой химической формулы с заданной Федоровской группой симметрии необходимо определить устойчивую кристаллическую структуру с ионным типом химической связи. Воспользуемся таблицами ионных радиусов из [7, 13, 24]. Обозначим через M множество всех шаров (атомов), размещенных в заданных позициях Уайкова (w_i , $i = \overline{1, n}$), входящих в начальную конфигурацию X_n . Разобьем множество M на подмножества M^+ и M^- шаров (атомов) положительно и отрицательно заряженных.

Необходимо найти минимум целевой функции:

$$V(\{X_n\}) \rightarrow \min_{\{X_n\} \in W},$$

$\{X_n\} = \{\mathbf{X}(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \bigcup_{s=0}^{Ns_0} W_s(w_i), i = \overline{1, n}$,

здесь $V(\{X_n\})$ в общем случае определяется по формуле:

$$V(\{X_n\}) = \mu\eta \left(\max_{i,j} \frac{R(i)+R(j)}{\rho(r_i, r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}.$$

При этом должны выполняться условия:

1) для \forall пары шаров $(i, j) \in M^+(M^-) \exists \varepsilon > 0$, такое, что

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) > R(i) + R(j) + \varepsilon;$$

2) для \forall шара $i \in M^+ \exists$ такой шар $j \in M^-$, что

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = R(i) + R(j);$$

3) значение плотности упаковки ρ (1.15) принадлежит интервалу $[0,47-0,74]$.

Для решения поставленной задачи необходимо найти все возможные конфигурации $\{X_n^k\} \in W$, где $k = 0, 1, 2 \dots$ на которых достигаются локальные минимумы целевой функции и выполняются условия 1) – 3).

Постановка оптимизационной задачи для модели с перекрывающимися радиусами

Пусть для рассматриваемой химической формулы металла или его оксида с заданной Федоровской группой симметрии необходимо определить устойчивую кристаллическую структуру. Воспользуемся значениями металлических радиусов химических элементов, входящих в формулу, зависящих от координационного числа [7, 13]. В этом случае, постановка оптимизационной задачи определения устойчивой кристаллической структуры, соответствующей интерметаллическому соединению может быть сформулирована следующим образом. Необходимо найти минимум целевой функции:

$$V(\{X_n\}) \rightarrow \min_{\{X_n\} \in W},$$

$\{X_n\} = \{\mathbf{X}(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \bigcup_{s=0}^{Ns_0} W_s(w_i), i = \overline{1, n},$

здесь $V(\{X_n\})$ в общем случае определяется по формуле:

$$V(\{X_n\}) = \mu\eta \left(\max_{i,j} \frac{(R(i)+R(j))\sigma(i,j)}{\bar{\rho}(r_i, r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}.$$

Здесь $\sigma(i, j)$ – малое положительное число – параметр перекрывания.

При этом должны выполняться условия:

1) для \forall пары шаров $(i, j) \in M, i \neq j$ выполняется условие:

$$\rho(r_i, r_j) \geq (R(i) + R(j) \times \sigma(i, j));$$

2) \exists такая конфигурация $\{X_n^*\} \in W$, что $V(\{X_n\})$ достигает строгого локального минимума, то есть $\exists \varepsilon > 0$, такое что для $\forall \{X_n\} \in W$, выполняется:

$$|V(\{X_n^*\}) - V(\{X_n\})| < \varepsilon;$$

3) плотность упаковки ρ (2.15) как функция координат центров шаров и объема элементарной ячейки достигает своего локального максимума.

1.2.3. Система алгоритмов для решения задачи плотной упаковки

При построении вычислительного процесса в общем виде, необходимо решить задачу минимизации объема элементарной ячейки по заданному соответствующей сингонией набору параметров при условии не перекрывания шаров, расположенных в заданных позициях Уайкова. В случае кубической симметрии, ищется минимум постоянной решетки a . Для этого случая можно применить специальный подход, описанный в выше. Он позволяет производить упаковку шаров различного радиуса в трехмерном пространстве на решетках с заданными группами симметрии. Задание группы симметрии позволяет выписать необходимые ограничения на взаиморасположение шаров.

Суть данного подхода заключается в дискретных перемещениях атомов (шаров) в рамках заданных позиций Уайкова, согласно одному из двух специально разработанных алгоритмов (или их комбинаций), с целью минимизации заданной функции (2.11) с учетом условия (2.9). Разработанные алгоритмы (рис. 1.4) существенно учитывают свойства симметрии и периодичности кристаллов, что позволяет уменьшить размерность задачи и время расчета структур [2]. В основе одного из алгоритмов лежат идеи метода покоординатного спуска [19], позволяющего осуществлять поиск локальных минимумов функционала. Второй метод является аналогом метода Монте-Карло [20], который в данной задаче позволяет выходить из локальных минимумов, и продолжать поиск оптимальных конфигураций базисных атомов(шаров), стартуя с новых разрешенных позиций.

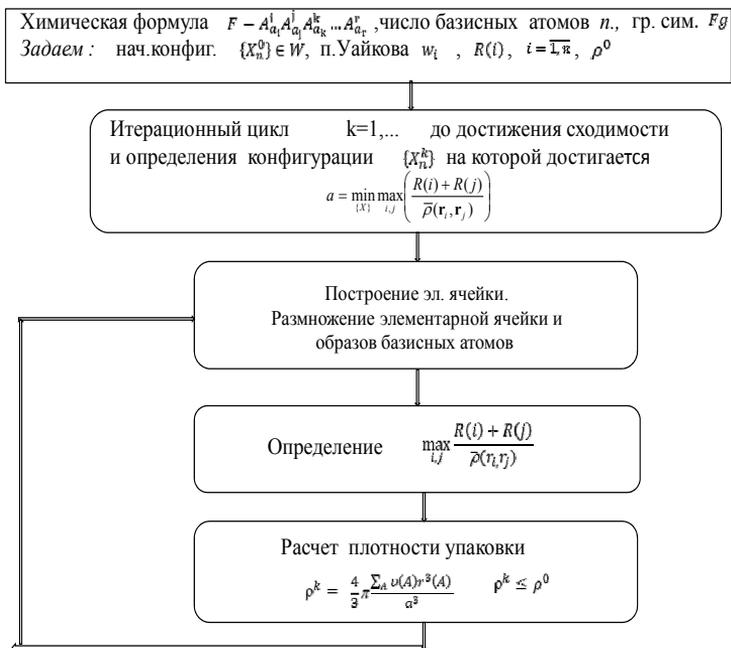


Рис. 1.4. Блок-схема алгоритма плотной упаковки (кубический случай)

Важной составной частью разработанного подхода является База данных по Федоровским группам симметрии, с помощью которой осуществляется выбор начальной конфигурации базисных атомов и осуществлять дискретные перемещения атомов (шаров) в рамках заданных позиций Уайкова. Для решения задачи определения координат базисных атомов на которых достигается минимум полной энергии системы в рамках модели ионно-атомных радиусов строится итерационный процесс. Для случая кубических систем схема представлена на рис. 1.4.

Аналогичные подходы могут применяться для решения задачи поиска минимального объема элементарной ячейки в общем, не кубическом случае.

1.2.3.1. Описание базы данных и основных массивов, задействованных в алгоритмах

В Базе данных для каждой группы симметрии заложена следующая информация:

1. Nb – число неэквивалентных неравенств, определяющих Asymmetric units (As.un)

2. Массив коэффициентов $Ieg(i2, j1)$, задается таблицей. Она состоит из четырех столбцов ($i2 = \overline{0,3}$), первые три из которых обозначают коэффициенты a b c , на которые надо умножить соответственно x_{1i}, x_{2i}, x_{3i} ($x_{1i} = x, x_{2i} = y, x_{3i} = z$), чтобы после их сложения получить значение меньше правой части (коэффициент d из четвертого столбца) одного из неравенств, определяющих Asymmetric units. Число строк в таблице равно числу неэквивалентных неравенств ($j1 = \overline{1, Nb}$). Например, для Федоровской группы $Pm\bar{3}m$.

Пример массива коэффициентов $Ieg(i2, j1)$ для группы $Pm\bar{3}m$ представлен на рис 1.5.

$$x_{1i} = x, x_{2i} = y, x_{3i} = z.$$

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
0	0	1	0.0	$0 \times x + 0 \times y + 1 \times z \geq 0.0$
0	1	-1	0.0	$0 \times x + 1 \times y - 1 \times z \geq 0.0$
1	-1	0	0.0	$1 \times x - 1 \times y + 0 \times z \geq 0.0$
-1	0	0	0.5	$-1 \times x + 0 \times y + 0 \times z \geq 0.5$

Рис. 1.5. Массив коэффициентов $leg(i2, j1)$ для группы $Pm3m$

3. Массив коэффициентов $(RSO(i1, i2, j1), i1 = \overline{1,3}, i2 = \overline{0,3}, j1 = \overline{1, N\overline{b}})$, описывающий операции симметрии, использующийся для возвращения координат точек в *Asymmetric units*. Он задается таблицей, которая состоит из четырех столбцов, первые три из которых обозначают координаты после действия операций симметрии x' , y' , z' . Если в строке стоит X, тогда $x' = -x$, если стоит x, тогда $x' = x$ (аналогично по координатам y' и z'). С четвертого по шестой коэффициенты – числитель дроби, которую мы прибавляем, чтобы получить новую координату после действия операции симметрии к соответствующей координате атома (шара). Седьмой столбец – это знаменатель дроби. Операции симметрии для Федоровской группы $Pm3m$ представлены на рис. 1.6.

x	y	Z	0	0	0	1	$x'=x+0/1$	$y'=y+0/1$	$z'=-z+0/1$
x	z	y	0	0	0	1	$x'=x+0/1$	$y'=z+0/1$	$z'=y+0/1$
y	x	z	0	0	0	1	$x'=y+0/1$	$y'=x+0/1$	$z'=z+0/1$
X	y	z	1	0	0	1	$x'=-x+1/1$	$y'=y+0/1$	$z'=z+0/1$

Рис. 1.6. Операции симметрии для группы $Pm3m$

4. Nso – число операций симметрии данной группы, с помощью которых можно построить все копии *Asymmetric units*, необходимые, чтобы построить все расстояния, влияющие на плотность упаковки;

5. Массив коэффициентов $CSO(i1, i2, s), i1 = \overline{1,3}, i2 = \overline{0,3}, s = \overline{1, N\overline{so}}$, с помощью которого описываются операции симметрии, позволяющие построить все копии *Asymmetric units*. Его

структура схожа со структурой массива коэффициентов $RSO(i1, i2, j1)$. Приведем пример записи первых двух строк (из 20-ти ($Nso = 20$)) массива $CSO(i1, i2, s)$ для Федоровской группы $P23$:

$$\begin{array}{l} X \ y \ Z \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \quad x' = -x + 1/1 \ y' = y + 0/1 \ z' = -z + 0/1 \\ x \ Y \ Z \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \quad x' = x + 0/1 \ y' = -y + 1/1 \ z' = -z + 0/1 \end{array}$$

6. Nwy – число позиций Уайкова для данной группы симметрии;

7. Информация, позволяющая сформировать массив $Wuc(i1, i2, j3)$, где $i1 = \overline{1,3}$, $i2 = \overline{0,3}$, $j2 = \overline{1, Nwy}$. На рис. 1.7 приведен пример хранения информации по позициям Уайкова в Федоровской группе $Pm3m$.

В первом столбце – обозначения позиций Уайкова с помощью букв латинского алфавита. Эта информация позволяет сформировать массив $Wk(i)$, обозначений позиции Уайкова i -го шара (здесь i -номер шара). Для группы $Pm3m$ он будет состоять из $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n$. Например, $Wk(7) = h$.

Второй столбец – кратность позиции. Используется в массиве $Wm(i)$, $i = \overline{1, 30}$. Для группы $Pm3m$ значение кратности позиций меняется от 4, 16, 24 до 4.

Третий столбец – информация по числу независимых переменных (размерность) позиции. Число независимых переменных позиции хранится в массиве $Wt(Wk(i)) = l$, $l = \overline{0,3}$ (тип позиции Уайкова i). Так позиции Уайкова a, b, c, d для Федоровской группы симметрии $Pm3m$ (рис. 1.7) имеют размерность 0, $e, f, g, h, l, g - 1$, $k, l, m - 2$, $n -$ размерность 3. Например, для позиции Уайкова h ($Wt(Wk(7)) = Wt(h) = 1$).

С четвертого по шестой столбцы – координаты точки начала отсчета для позиции. Седьмой столбец – число, на которое мы делим координаты начала отсчета и координаты x , y и z . С восьмого по десятый – коэффициенты по x . С одиннадцатого по тринадцатый – коэффициенты по y , с четырнадцатого по семнадцатый – по z .

Обозначение	Кратность	Число нез. пер.	Коорд. точки нач. отсчета	/	Коэф. по x	Коэф. по y	Коэф. по z	
n	48	3	0 0 0	1	1 0 0	0 1 0	0 0 1	$(0,0,0)+x(1,0,0)+y(0,1,0)+z(0,0,1)=(x,y,z)$ область
m	24	2	0 0 0	1	1 1 0	0 0 1		$(0,0,0)+x(1,1,0)+y(0,0,1)=(x,x,y)$ плоскость
l	24	2	1 0 0	2	0 1 0	0 0 1		$(1/2,0,0)+x(0,1/2,0)+y(0,0,1/2)=(1/2,x/2,y/2)$ плоскость
k	24	2	0 0 0	1	0 1 0	0 0 1		$(0,0,0)+x(0,1,0)+y(0,0,1)=(0,x,y)$ плоскость
j	12	1	1 0 0	2	0 1 1			$(1/2,0,0)+x(0, 1/2, 1/2)=(1/2,x/2,x/2)$ прямая
i	12	1	0 0 0	1	0 1 1			$(0,0,0)+x(0, 1, 1)=(0,x,x)$ прямая
h	12	1	0 1 0	2	1 0 0			$(0,1/2,0)+x(1/2, 0, 0)=(x/2,1/2,0)$ прямая
g	8	1	0 0 0	1	1 1 1			$(0,0,0)+x(1, 1, 1)=(x,x,x)$ прямая
f	6	1	0 1 1	2	1 0 0			$(0,1/2,1/2)+x(1, 0, 0)=(x,1/2,1/2)$ прямая
e	6	1	0 0 0	1	1 1 0			$(0,0,0)+x(1, 0, 0)=(x,0,0)$ прямая
d	3	0	1 0 0	2				$(1/2,0,0)$ точка
c	3	0	0 1 1	2				$(0,1/2,1/2)$ точка
b	1	0	1 1 1	2				$(1/2,1/2,1/2)$ точка
a	1	0	0 0 0	1				$(0,0,0)$ точка

Рис. 1.7. Информация по позициям Уайкова в Федоровской группе симметрии $Pm\bar{3}m$

Параметры позиции Уайкова w_i , которую занимает i -ый атом, описываются с помощью трехмерного массива:

$$W_{uc}(i1, i2, Wk(i)), \text{ где } i1 = \overline{1,3}, i2 = \overline{0,3}, i = \overline{1,n}. \quad (1.21)$$

Выбор начальной конфигурации

Прежде чем приступить к описанию алгоритмов, согласно которым осуществляются дискретные перемещения шаров в рассматриваемом методе, покажем, как производился выбор первоначальной конфигурации набора шаров с заданными радиусами и заданными ограничениями при помощи описанной выше Базы данных.

Путь задана химическая формула и Федоровская группа симметрии в которой она может быть реализована. Выберем первоначальную конфигурацию базисных атомов (шаров) $\{X_n\}$, с заданными радиусами $R(i), i \in [1, n]$, так, чтобы они размещались в разрешенных (в данной группе симметрии) позициях Уайкова $\{w_i\}, i \in [1, n]$. При этом, для всех пар $\forall i, j, i \neq j$ должно выполняться условие не перекрывания (1.9).

Зададим в трехмерном пространстве элементарную ячейку, которая определяется одной из 230 федоровских групп симметрий. За начало координат примем $(0,0,0)$. Если рассматривается кубическая группа симметрии ($a = b = c, \lambda = \beta = \gamma$), то для описания элементарной ячейки такой группы необходимо задать неравенства, определяющие допустимые области изменения 3-мерных координат шаров $(x,y,z) = (X(1, i, 0), X(2, i, 0), X(3, i, 0))$ элементарной ячейки

$$\sum_{i1=1}^3 Ieg(i1, j1) \times X(i1, i, 0) \geq 0, \quad (1.22)$$

$j1 = \overline{1, N\bar{b}}$, $Ieg(i1, j1)$ – массив коэффициентов для любого $j1$ -го неравенства (задается для каждой из 230 федоровских групп симметрии с помощью таблиц). Здесь $X(i1, i, 0)$, $i1 = \overline{1, 3}$, координаты i -го базисного атома (шара) шара, принадлежащего элементарной ячейке, т.е.

$$X(1, i, 0) = x_{1i}(0), \quad X(2, i, 0) = x_{2i}(0), \quad X(3, i, 0) = x_{3i}(0).$$

Например, для федоровской группы симметрии $Rm\bar{3}m$ неравенства, описывающие элементарную ячейку, будут следующими:

$$z \geq 0.0, \quad y \geq z, \quad x - y \geq 0.0, \quad x \leq 0.5.$$

Как отмечалось ранее в Базе данных эта информация представлена в массиве коэффициентов $Ieg(i2, j1)$ (рис. 1.5).

При описании элементарных ячеек не кубических групп симметрии, кроме указанных неравенств, необходимо задавать межосевые углы λ, β, γ (либо области их изменения).

Пусть нам задан набор базисных атомов элементарной ячейки $i = \overline{1, n}$, каждый со своим радиусом $R(i)$, $i = \overline{1, n}$. Зададим начальные координаты $X(i1, i, 0)$ (где $i1 = \overline{1, 3}$, $i = \overline{1, n}$) для каждого шара элементарной ячейки. Пусть нам известно, какой позиции Уайкова принадлежит каждый из заданных шаров, т.е. мы заранее знаем о каждом i -м шаре, где он находится:

(i) в точечной позиции Уайкова (заданы конкретные координаты соответствующей точки (данные из Базы данных));

(ii) в позиции Уайкова прямая, (т.е. задано уравнение прямой, которой принадлежит центр i -того шара);

(iii) в позиции Уайкова плоскость, (задано уравнение плоскости которой должны удовлетворять координаты $(x, y, z) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0))$ i -го шара);

(iv) в позиции Уайкова область (координаты $(x, y, z) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0))$ i -го шара могут принимать любые значения, удовлетворяющие неравенствам, описывающим элементарную ячейку).

Предварительно введем массив $ST(i)$, определяющий тип позиции Уайкова в которой находится шар i :

$$ST(i) = \begin{cases} 0 \text{ (точка), } Wt(Wk(i)) = 0 \\ 1 \text{ (прямая), } Wt(Wk(i)) = 1 \\ 2 \text{ (плоскость), } Wt(Wk(i)) = 2 \\ 3 \text{ (область), } Wt(Wk(i)) = 3. \end{cases} \quad (1.23)$$

Пусть i -й шар занимает позицию Уайкова, параметры которой описываются с помощью массива $Wyc(i1, i2, Wk(i))$, где $i1 = \overline{1, 3}$, $i2 = \overline{0, 3}$, $i = \overline{1, n}$.

В зависимости от типа позиции, который задается с помощью массива $ST(i)$, координаты атома будут определяться по-разному.

Например, если

а) $ST(i)=0$, тогда координаты i -го шара:

$$\begin{aligned}x_{1i}(0) &= Wyc(1,0, Wk(i)), \\x_{2i}(0) &= Wyc(2,0, Wk(i)), \\x_{3i}(0) &= Wyc(3,0, Wk(i)).\end{aligned}\tag{1.24}$$

б) $ST(i)=1$ и $u = 2 \times r$, где $r \in (0,1)$ – любое действительное число из интервала $(0,1)$, тогда координаты i -го шара будут следующими:

$$\begin{aligned}x_{1i}(0) &= Wyc(1,0, Wk(i)) + Wyc(1,1, Wk(i)) \times u, \\x_{2i}(0) &= Wyc(2,0, Wk(i)) + Wyc(2,1, Wk(i)) \times u, \\x_{3i}(0) &= Wyc(3,0, Wk(i)) + Wyc(3,1, Wk(i)) \times u.\end{aligned}\tag{1.25}$$

в) $ST(i)=2$ и $f_i = 2\pi r$, тогда координаты i -го шара будут следующими:

$$\begin{aligned}x_{1i}(0) &= Wyc(1,0, Wk(i)) + \\&+ (Wyc(1,1, Wk(i)) \times \cos f_i + Wyc(1,2, Wk(i)) \times \sin f_i) \times u, \\x_{2i}(0) &= Wyc(2,0, Wk(i)) + \\&+ (Wyc(2,1, Wk(i)) \times \cos f_i + Wyc(2,2, Wk(i)) \times \sin f_i) \times u, \\x_{3i}(0) &= Wyc(3,0, Wk(i)) + \\&+ (Wyc(3,1, Wk(i)) \times \cos f_i + Wyc(3,2, Wk(i)) \times \sin f_i) \times u.\end{aligned}\tag{1.26}$$

г) $ST(i)=3$ (шар занимает любую точку из элементарной ячейки), тогда координаты i -го шара будут следующими:

$$\begin{aligned}x_{1i}(0) &= u - 1, \\x_{2i}(0) &= u - 1, \\x_{3i}(0) &= u - 1.\end{aligned}\tag{1.27}$$

Покажем это на примерах.

Пример 1. Нам известно, что атом с номером i , занимает точечную позицию Уайкова (размерность 0), например позицию b в группе симметрии $Rm3m$. В Базе данных эта информация хранится в виде:

$$b \quad 1 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 2.$$

Тогда его начальные координаты базисного атома будут:

$$x_{1i}(0) = 1/2, \quad x_{2i}(0) = 1/2, \quad x_{3i}(0) = 1/2.$$

Пример 2. Пусть шар с номером i занимает позицию Уайкова i (прямая). В Базе данных эта информация хранится в виде:

$$i \ 12 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 1.$$

Ее можно представить в виде: $((0,0,0)+x(1,0,0)=(x,0,0))$.

Тогда начальные координаты шара имеют вид:

$$x_{1i}(0)=r, \quad x_{2i}(0)=0, \quad x_{3i}(0)=0.$$

Здесь $0 < r < 1$.

Пример 3. Пусть шар с номером i занимает позицию Уайкова плоскость, например позицию Уайкова k в группе симметрии $Rm3m$, а именно $(0,0,0)+x(0,1,0)+y(0,0,1)=(0,x,y)$, тогда начальные координаты шара будут иметь вид

$$x_{1i}(0)=0, \quad x_{2i}(0)=r \cos(2\pi r^*), \quad x_{3i}(0)=r \sin(2\pi r^*),$$

здесь r^*, r – могут быть любыми действительными числам, такими что $r, r^* \in]0,1[$.

Пример 4. Если позиция Уайкова i -го шара l – область, то есть любая точка из элементарной ячейки, тогда:

$$x_{1i}(0)=2r_1-1, \quad x_{2i}(0)=2r_2-1, \quad x_{3i}(0)=2r_3-1,$$

здесь r_1, r_2, r_3 любые действительные числа, причем $0 < r_1 < 1, \quad 0 < r_2 < 1, \quad 0 < r_3 < 1$.

Для того, чтобы осуществлять дискретные перемещения шаров в разрешенных позициях Уайкова и находить конфигурации

базисных атомов, соответствующих наиболее плотной упаковке, при выполнении условия не перекрывания радиусов (1.9), построим следующие массивы и используем обозначения.

1. Массив $Vel(i1, i)$, $i = \overline{1, n}$, $i1 = \overline{1, 3}$. Для каждого i -го шара принадлежащего элементарной ячейке (кроме шаров, находящихся в точечной позиции Уайкова):

а) позиция Уайкова – прямая $Wt(Wk(i)) = 1$: $Vel(1, i) = \pm 1$; (1.28)
Далее $r_1, r_2, r_3 \in]0, 1[$ – любые действительные числа;

б) позиция Уайкова – плоскость $Wt(Wk(i)) = 2$,

$$Vel(1, i) = \frac{2r_1 - 1}{\sqrt{(2r_1 - 1)^2 + (2r_2 - 1)^2}}, \quad Vel(2, i) = \frac{2r_2 - 1}{\sqrt{(2r_1 - 1)^2 + (2r_2 - 1)^2}} \quad (1.29)$$

в) позиция Уайкова – любая точка элементарной ячейки ($Wt(i) = 3$),

$$Vel(1, i) = \frac{2r_1 - 1}{\sqrt{(2r_1 - 1)^2 + (2r_2 - 1)^2 + (2r_3 - 1)^2}},$$

$$Vel(2, i) = \frac{2r_2 - 1}{\sqrt{(2r_1 - 1)^2 + (2r_2 - 1)^2 + (2r_3 - 1)^2}}, \quad (1.30)$$

$$Vel(3, i) = \frac{2r_3 - 1}{\sqrt{(2r_1 - 1)^2 + (2r_2 - 1)^2 + (2r_3 - 1)^2}}.$$

2. Массив $Dr(i3, i1, i)$, $i3 = \overline{1, 3}$, $i1 = \overline{1, 3}$, $i = \overline{1, n}$, который в дальнейшем будет использоваться для выбора возможных направлений движения i -го шара в своей позиции Уайкова. Если i -й шар занимает позицию Уайкова, например прямую, тогда:

$$Dr(1, 1, i) = Wyc(1, 1, Wk(i)),$$

$$Dr(1, 2, i) = Wyc(2, 1, Wk(i)), \quad (1.31)$$

$$Dr(1, 3, i) = Wyc(3, 1, Wk(i));$$

Если плоскость, то к (1.31) добавляются уравнения (1.32):

$$Dr(1, 1, i) = Wyc(1, 1, Wk(i)),$$

$$Dr(1, 2, i) = Wyc(2, 1, Wk(i)), \quad (1.31)$$

$$Dr(1, 3, i) = Wyc(3, 1, Wk(i));$$

$$\begin{aligned}
Dr(2,1,i) &= Wyc(1,2,Wk(i)), \\
Dr(2,2,i) &= Wyc(2,2,Wk(i)), \\
Dr(3,2,i) &= Wyc(2,3,Wk(i)).
\end{aligned}
\tag{1.32}$$

Если атом занимает свободную позицию Уайкова в элементарной ячейке, тогда:

$$\begin{aligned}
Dr(1,1,i) &= Wyc(1,1,Wk(i)), \\
Dr(1,2,i) &= Wyc(2,1,Wk(i)), \\
Dr(1,3,i) &= Wyc(3,1,Wk(i));
\end{aligned}
\tag{1.31}$$

$$\begin{aligned}
Dr(2,1,i) &= Wyc(1,2,Wk(i)), \\
Dr(2,2,i) &= Wyc(2,2,Wk(i)), \\
Dr(2,3,i) &= Wyc(3,2,Wk(i));
\end{aligned}
\tag{1.32}$$

$$\begin{aligned}
Dr(3,1,i) &= Wyc(1,3,Wk(i)), \\
Dr(3,2,i) &= Wyc(2,3,Wk(i)), \\
Dr(3,3,i) &= Wyc(3,3,Wk(i)).
\end{aligned}
\tag{1.33}$$

3. В результате выбора (см. п. 1) начальных координат для любых шаров $i = \overline{1, n}$ элементарной ячейки может оказаться, что координаты некоторых из этих шаров i' не удовлетворяют неравенствам, определяющим элементарную ячейку, т.е. найдется хотя бы одно $j1' \in [1, Nb]$, для которого будет иметь место неравенство:

$$\sum_{i1=1}^3 leg(i1, j1) \times X(i1, i, 0) < 0, \tag{1.34}$$

тогда для таких шаров i' с помощью j' -й операции симметрии строятся новые координаты $X(i1, i', 0)$ такие, что для $i1 = \overline{1, 3}$ выполняется условие:

$$X(i1, i', 0) = RS0(i1, 0, j1') + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, j1')X(f, i, 0). \tag{1.35}$$

Таким образом, мы получаем новые координаты каждого из таких шаров i' такие, что они удовлетворяют неравенствам (1.22).

Необходимо отметить, что если в п.2 производилась замена координат некоторых шаров i' , $i' = \overline{1, n}$ (не удовлетворяющих неравенствам (1.22)), то необходимо пересчитать массив $Dr(i3, i1, i')$, $i3 = \overline{1, 3}$, $i1 = \overline{1, 3}$, $i' = \overline{1, n}$, на массив $Dr'(i3, i1, i')$. При этом, если $ST(i) = 1$, тогда для $i1 = \overline{1, 3}$:

$$Dr'(1, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(1, f, i); \quad (1.36)$$

если $ST(i)=2$, тогда для $i1 = \overline{1, 3}$:

$$Dr'(1, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(1, f, i), \quad (1.37)$$

$$Dr'(2, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(2, f, i);$$

если $ST(i)=3$, тогда для $i1 = \overline{1, 3}$:

$$Dr'(1, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(1, f, i) \quad (1.38)$$

$$Dr'(2, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(2, f, i)$$

$$Dr'(3, i1, i') = RSO(i1, 0, j) + \sum_{f=1}^3 RSO(i1, f, i) Dr(3, f, i)$$

4. Массив $Qg(i, s)$, где $i = \overline{1, n}$, а $s = \overline{1, Nso}$. Положим, что $\forall i = \overline{1, n}$

$$Qg(i, 0) = 1. \quad (1.39)$$

Зная координаты базисных атомов $X(i1, i, 0)$, $i1 = \overline{1, 3}$, $i = \overline{1, n}$ элементарной ячейки, используя операции симметрии (массив $CSO(i1, i2, s)$, $i1 = \overline{1, 3}$, $i2 = \overline{0, 3}$, $s = \overline{0, Nso}$ из Базы данных), для данной группы симметрии можно построить координаты образов этих шаров в соседних ячейках

$$X(i1, i, s) = CSO(i1, 0, s) + \sum_{i2=1}^3 CSO(i1, i2, s) X(i2, i, 0) \quad (1.40)$$

Тогда для элементов массива $Qg(i, s)$, при всех $i = \overline{1, n}$ и $s = \overline{1, Nso}$, положим $Qg(i, s) = 0$, если для всех $i1 = \overline{1, 3}$, выполняется условие:

$$|X(i1, i, s) - X(i1, i, 0)| \leq \varepsilon, \quad (1.41)$$

здесь $\varepsilon = 0.00001$. В противном случае $Qg(i, s) = 1$.

5. Массив $R(i, j)$, для $\forall i, j = \overline{1, n}$, для описания суммарных радиусов всех возможных пар атомов i, j элементарной ячейки:

$$R(i, j) = R(i) + R(j). \quad (1.42)$$

6. Обозначим через $Wm(Wk(i))$ кратность i -го шара, находящегося в позиции Уайкова $Wk(i)$. Вычислим суммарный объем всех шаров V_b (*VolofBalls*) в элементарной ячейке с постоянной решетки a , согласно формуле:

$$V_b = \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^n R^3(i) \times Wm(Wk(i)). \quad (1.43)$$

Используя данные обозначения, составим конечное множество всех пар шаров $\{(i, j)\}$ таких, что i -й шар пробегает множество неэквивалентных позиций шаров в пределах одной элементарной ячейки, а j -й шар – множество позиций шаров в пределах этой и соседних с ней ячеек (координаты всех j -х шаров могут быть получены с помощью операций симметрии для данной группы симметрии). Будем рассматривать лишь те пары шаров, все три координаты у которых не совпадают с точностью до ε (см. (1.41)), т.е. те пары атомов $\{(i, j)\}$, для которых $Qg(i, s) = 1$.

Найдем минимальное значение:

$$\begin{aligned} & \min F = \\ & = \min_{i, j, s} \sqrt{\frac{(X(1, i, 0) - X(1, j, s))^2 + (X(2, i, 0) - X(1, j, s))^2 + (X(3, i, 0) - X(3, j, s))^2}{R(i, j)}} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Здесь $s = \overline{0, Ns0}$, $i, j = \overline{1, n}$, $\min F$ – величина обратная к целевой функции. После вычисления $\min F$, мы находим начальное значение постоянной решетки для случая кубической симметрии:

$$a = \frac{1}{\min F}, \quad (1.45)$$

затем вычислим величину

$$\rho = V_b \times \min F^3. \quad (1.46)$$

Здесь V_b – суммарный объем, который занимают рассматриваемые шары в элементарной ячейке с постоянной решетки a .

1.2.3.2. Алгоритмы поиска устойчивых кристаллических структур для заданной химической формулы

Пусть нам известна кристаллохимическая формула вещества, т.е. задана химическая формула, федоровская группа симметрии на которой оно может быть реализовано, и определены позиции Уайкова для каждого атома (шара, согласно используемой в данной работе модели ионно-атомных радиусов), входящего в заданную формулу (см. [11]). Прежде чем выполнять упаковку шаров с заданными ограничениями согласно *Алгоритму 1* плотной упаковки шаров или модифицированному *Алгоритму 2* плотной упаковки шаров (см. ниже), мы задаем для каждого i -го шара, $i = \overline{1, n}$ следующие данные:

- а) позицию Уайкова, в которой он находится w_i ;
- б) радиус i -го шара $R(i)$;
- в) координаты i -го шара $X(i, 0) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0))$.

Далее мы строим координаты образов шаров элементарной ячейки, с помощью операций симметрии:

$$X(i, s) = (x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s)), \quad s = \overline{1, N_{\text{сoи}}} = \overline{1, n}.$$

На начальном этапе задается начальная конфигурация $\{X_n^0\}$, в которую входят базисные атомы в заданных позиция Уайкова элементарной ячейки, строятся образы базисных атомов в соседних с ней ячейках, вычисляются предварительные значения объема элементарной ячейки (постоянной решетки в кубическом случае) и плотность упаковки ρ , по формуле (1.46) для кубического случая. Далее, осуществляются дискретные перемещения

шаров, находящихся в неточечных позициях Уайкова, согласно одному из двух разработанных алгоритмов, которые будут представлены далее конечное (в зависимости от количества шаров, находящихся в неточечных позициях Уайкова) число раз. Если рассматривается конфигурация, все атомы которой находятся в точечных позициях, тогда согласно формуле (1.20) сразу определяется объем элементарной ячейки, вычисляется ρ , согласно формуле (1.46) – аналог формулы (1.16), для кубического случая или по формуле (1.15) в общем случае. В результате в конце первого цикла получим (если это возможно), набор возможных конфигураций $\{X_n^k\}$, $k = 0, 1, \dots$, на которых достигается минимум целевой функции и при этом плотность упаковки $\rho^k \in [0.47, 0.74]$. Запомним значения целевой функции, значения ρ^k и соответствующие координаты базисных атомов для каждой из k полученных конфигураций (на каждом цикле значения k могут различаться). В противном случае будем считать, что данный набор шаров с заданными радиусами, начальной конфигурации и при заданных условиях, (в зависимости от постановки оптимизационной задачи) плотно упаковать невозможно и следовательно устойчивую кристаллическую структуру для заданной химической формулы построить не удалось. На следующем шаге выберем другую начальную конфигурацию шаров $\{X_n^0\}$. Вновь будем совершать дискретные перемещения шаров, уже начиная с новой конфигурации, согласно одному из двух разработанных алгоритмов конечное число раз. В конце цикла вновь получим хотя бы одну конфигурацию $\{X_n^k\}$ (если это возможно), на которой достигается минимум целевой функции и при этом $\rho^k \in [0.47, 0.74]$. И в этом случае запоминаем значения целевой функции, значения ρ^k и соответствующие координаты базисных атомов для каждой из k полученных конфигураций. Закончим выполнение циклов либо тогда, когда перестанут изменяться значения целевой функции, либо когда будет достигнута конфигурация на которой $\rho^k = 0.74$ (наиплотнейшая), либо когда число циклов превысит допустимое. Далее найдем конфигурации $\{X_n^*\}$, $\{X_n^{**}\}$ и т.д., для которых значение целевой функции минимально внутри своего цикла и соот-

ответственно, $\rho^*, \rho^{**}, \dots \in [0.47, 0.74]$ по каждому циклу. Будем считать эти конфигурации наилучшими для рассматриваемого набора шаров с заданными ограничениями.

Алгоритм 1

Для того чтобы определить, будет ли устойчивым вещество с заданной кристаллохимической формулой в рамках рассматриваемой модели, необходимо применить алгоритм плотной упаковки шаров с заданными ограничениями согласно *Алгоритму 1*. Необходимо найти все возможные конфигурации базисных атомов $\{X_n^l\} \in W$, $l = 1, 2, \dots$, при которых достигается минимум целевой функции, плотность упаковки лежит в заданном интервале и выполняются ограничения, налагаемые конкретной постановкой оптимизационной задачи (см. выше). Далее из всех отобранных конфигураций выбирается та, у которой объем элементарной ячейки (постоянной решетки в кубическом случае) принимает наименьшее значение. Суть специально разработанного подхода к решению одной из оптимизационных задач, поставленных ранее, заключается в дискретных перемещениях шаров, обладающих согласно заданной кристаллохимической формуле, определенной степенью свободы (с учетом возможного размещения атомов в не точечных позициях Уайкова) с целью минимизировать функционал (1.20) при условии, что плотность упаковки будет удовлетворять условию (1.46). Рассмотрим работу алгоритма в кубическом случае. Общее число шаров, которые участвуют в работе алгоритма:

$$h = N_{balls} = n + n \times N_{so} = n + m.$$

Выберем первоначальную конфигурацию шаров $\{X_n^0\} = \{X^0(i, 0)_{i=1}^n\} = \{(x^0_{1i}(0), x^0_{2i}(0), x^0_{3i}(0))_{i=1}^n\} \in W^0$, шаров Asymmetric unit с радиусами $R(i)$, $i = \overline{1, n}$ так, чтобы выполнялись заданные ограничения. При этом, координаты центра каждого шара выбираются в соответствии с конкретной позицией Уайкова (заданной группы симметрии), в которую мы его помещаем. Построим в ячейках соседних с элементарной образы шаров из

первоначальной конфигурации, и получим с помощью операций симметрии для данной группы симметрии конфигурацию всех шаров, участвующих в вычислительном процессе $\{X_h^0\} = \{X^0(i, s)_{i=1}^n\}_{s=0}^{Nso}$.

Для решения задачи построим следующий итерационный процесс.

$$X_h^{k+1} = X_h^k + \lambda_k \mathbf{p}^k, \quad (1.47)$$

здесь вектор \mathbf{p}^k , определяющий направление перемещения из конфигурации X_h^k в конфигурацию X_h^{k+1} , выбирается так, чтобы для достаточно малых $\lambda_k > 0$:

- 1) конфигурация $X_h^{k+1} \in W$.
- 2) $F(X_h^{k+1}) < F(X_h^k)$. (1.48)

Здесь $F(X_h^k)$ – максимальное из всех расстояний между центрами шаров k – й конфигураций. Под перемещением из конфигурации X_h^k в конфигурацию X_h^{k+1} понимаем такое изменение координат шаров конфигурации X_h^k при котором один из шаров элементарной ячейки i (выбираем вероятностно) расположенный в неточечной позиции Уайкова, сдвигается на вектор \mathbf{p}^k так, чтобы его новые координаты и координаты его образов $X^{k+1}(i, s) = (x^{k+1}_{1i}(s), x^{k+1}_{2i}(s), x^{k+1}_{3i}(s))$, $i = \overline{1, n}$, $s = \overline{0, Nso}$ изменились и при этом не вышли за пределы разрешенной для него (и его образов) позиции Уайкова. Остальные координаты шаров элементарной ячейки остаются неизменными. То есть $\forall j, j \neq i, X^{k+1}(j, s) = X^k(j, s)$, $j = \overline{1, n}$, $s = \overline{1, Nso}$.

После выбора начальной конфигурации базисных атомов $\{X_n^0\}$ и построения их образов (получаем координаты всех атомов первоначально рассматриваемой системы $\{X_h^0\}$) последовательность выполнения алгоритма следующая:

1. По формулам (1.44), (1.46) вычисляем начальное значение целевой функции a^0 , плотность упаковки ρ^0 .

2. Предположим, что среди n шаров элементарной ячейки найдется хотя бы один шар, который можно двигать, то есть:

$$ST(i) \neq 0.$$

В противном случае, начальная конфигурация является конечной и в зависимости от того, $\rho^0 \in [0, 47, 0, 74]$ мы считаем найденную конфигурацию устойчивой и запоминаем координаты базисных атомов либо нет.

Приведем описание k -й итерации решения задачи.

Шаг 1. Случайным образом выбираем первый шар, расположенный в неточечной позиции. Обозначим через его номер ic , $ic = \overline{1, n}$, $ST(ic) \neq 0$. Шаг 2. Рассчитаем все расстояния между шаром ic и всеми остальными шарами(атомами) из конфигурации $\{X_h^0\}$. Обозначим через imc номер ближайшего к шару ic соседнего шара.

Шаг 3. Зададим вектор p^k , который определяет направление перемещения шара в ic сторону, противоположную направлению от центра ic – го шара, вдоль его позиции Уайкова к центру ближайшего к нему шара imc . Это направление задается с помощью $\Delta X(i1) = (\Delta X[1], \Delta X[2], \Delta X[3])$ и зависит от типа позиции Уайкова, в которой находится шар ic :

если $ST(ic) = 1$, то $\Delta X(i1) = Dr(1, i1, ic)$, где $i1 = \overline{1, 3}$.

если $ST(ic) = 2$, тогда для r – любого действительного числа, такого, что $r \in (0, 1)$, $r \neq 0$ и угла $\alpha = 2\pi r$:

$$\Delta X(i1) = Dr(1, i1, ic) \times \cos(\alpha) + Dr(2, i1, ic) \times \sin(\alpha),$$

здесь $i1 = \overline{1, 3}$;

если $ST(ic) = 3$, тогда:

$$\Delta X[1] = \sqrt{1 - (1 - 2r)^2} \cos(\alpha),$$

$$\Delta X[2] = \sqrt{1 - (1 - 2r)^2} \sin(\alpha),$$

$$\Delta X[3] = 1 - 2r.$$

Шаг 4. Для ic -го шара находим $\min F$ по формуле (1.49)

$$\min F = \min_{i,ic,s} F_{ic,i,s},$$

$$F_{ic,i,s} = \frac{\sqrt{\sum_{i1=1}^3 (X(i1,ic,0) - X(i1,i,s))^2}}{R(ic,i)}. \quad (1.49)$$

Величина $\min F$ вычисляется по всем парам ic -го шара с остальными шарами из элементарной ячейки ($s = 0$) и по всем парам ic -го шара с образами всех шаров элементарной ячейки (в том числе и с образами ic -го шара), полученными с помощью $s = \overline{1, Nso}$ операций симметрии. Кроме того, при вычислении $\min F$ рассматриваются лишь те шары, у которых различается хотя бы одна из координат. Обозначаем с помощью индексов imc ($imc = \overline{1, n}$), smc ($smc = \overline{0, Nso}$) – тот шар с координатами $X(i1, imc, smc)$, к которому ближе всего находится шар ic (достигнут $\min F$).

$$F_{ic,imc,smc} = \frac{\sqrt{\sum_{i1=1}^3 (X(i1, ic, 0) - X(i1, imc, smc))^2}}{R(ic, imc)}.$$

Введем переменную:

$$ScPr = \sum_{i1=1}^3 \Delta X(i1) \times [X(i1, imc, smc) - X(i1, ic, 0)]. \quad (1.50)$$

Если $ScPr > 0$, тогда шаг изменяем на противоположный, то есть:

$$\Delta X(i1) = -\Delta X(i1), \quad \Delta X[1] = -\Delta X[1], \quad \Delta X[2] = -\Delta X[2],$$

$$\Delta X[3] = -\Delta X[3].$$

Если $ScPr \leq 0$, тогда шаг $\Delta X(i1)$ остается прежним.

Таким образом, мы выбираем направление перемещения ic -го шара вдоль своей позиции Уайкова так, чтобы он удалялся от самого близкого к себе шара $X(i1, imc, smc)$ ($i1 = \overline{1,3}$), одновременно сближаясь к каким-либо шаром из остальных.

Введем переменную $Lc = 0.05$ и переменную $Lc1 = 0.5 \times R(ic, i) \times (F_{ic,i,s} - \min F)$.

а) если $i = ic$, то $Lc = Lc1 \times 0.5$;

б) если $Lc1 < Lc$, то $Lc = Lc1$.

Таким образом, из всех рассматриваемых пар шаров мы вновь находим шар, который ближе всего к ic -му шару (не считая уже найденного самого близкого шара) и запоминаем величину Lc либо, если $i = ic$, то $Lc = 0.5Lc1$.

Шаг 5. Будем искать $\min F$ по всем парам ic -го шара (с новыми координатами) с остальными шарами из Assymetric unit элементарной ячейки ($s = 0$) и по всем парам ic -го шара с образами всех шаров элементарной ячейки (в том числе и с образами ic -го шара), полученными с помощью операций симметрии. Отметим, что при вычислении $\min F$ рассматриваются лишь те шары, для которых $Qg(i, s)$, при всех $i = \overline{1, n}$ и $s = \overline{1, Nso}$, принимает значение 1. Для каждой s -й пары снова вычислим величину:

$$ScPr = \sum_{i1=1}^3 \Delta X(i1) \times [X(i1, i, s) - X(i1, ic, 0)]. \quad (1.51)$$

Если $ScPr > 0$, то для каждой рассматриваемой пары по формуле (1.49) вычисляем значение $F_{i,ic,s}$ и вновь рассчитываем $\min F$.

Шаг 6. Сдвигаем шар ic , то есть изменяем его координаты на шаг $\Delta X(i1)$, получим новые координаты ic -го шара, выбранного на k -ом шаге алгоритма. Для всех $i1 = \overline{1, 3}$:

$$X'(i1, ic, 0) = X(1, ic, 0) + Lc\Delta X(i1).$$

Используя формулу (1.49), рассчитаем $F_{ic+\Delta X, imc, smc}$.

$$F_{ic, imc, smc} < F_{ic+\Delta X, imc, smc}.$$

То есть здесь мы делаем шаг ic -го шара вдоль его позиции Уайкова в направлении, удаляющем его от ближайшего шара, поэтому:

$$\min F < \sqrt{\frac{\sum_{i1=1}^3 (X(i1, ic, 0) + Lc\Delta X(i1) - X(i1, imc, smc))^2}{R(ic, imc)}} \quad (1.52)$$

В то же время можно показать, что

$$\frac{\sqrt{\sum_{i=1}^3 (X(i1,ic,0) + Lc\Delta X(i1) - X(i1,imc,smc))^2}}{R(ic,imc)} < \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^3 (X(i1,ic,0) + Lc\Delta X(i1) - X(i1,i,s))^2}}{R(ic,i)} \quad (1.53)$$

для всех других шаров из элементарной ячейки и соседних с ней ячеек.

Шаг 7. В зависимости от выполнения либо невыполнения условия (1.34) для координат ic -го шара изменяем, либо нет новые координаты данного шара (чтобы он вновь оказался в элементарной ячейке). Пересчитываем заново массив $Dr(i3, i1, i)$, $i3 = \overline{1,3}$, $i1 = \overline{1,3}$, $i = \overline{1,n}$ (1.36)–(1.38).

Шаг 8. В соответствии с изменением координат ic -го шара, строим координаты $X(i1, ic, s)$, $i1 = \overline{1,3}$, $s = \overline{1, Nso}$ образов шара ic в ячейках соседних с элементарной, и пересчитываем значения массива $Qg(ic, s)$, $s = \overline{1, Nso}$.

Шаг 9. Согласно формулам (1.54) и (1.55) рассчитываем a^{k+1} и ρ^{k+1} .

$$a^{k+1} = \max_{\{i,j\}} \frac{R(i,j)}{\sqrt{\sum_{i=1}^3 (X(i1,i,0) - X(i1,j,s))^2}}, \quad (1.54)$$

$$\forall i, j = \overline{1, n}, \quad i \neq j, \quad s = \overline{0, Nso} \text{ и}$$

$$\rho^{k+1} = \frac{\frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^n R^3(i) \times Wm(Wk(i))}{(a^{k+1})^3}. \quad (1.55)$$

Если $\rho^{k+1} \in [0.47, 0.74]$, тогда запоминаем найденную конфигурацию X_n^{k+1} . и соответствующие значения a^{k+1} и ρ^{k+1} . После выполнения Шагов 1-9 переходим к следующей итерации, повторяем всю последовательность действий снова. Таким образом, мы конечное число раз (например, Nj) совершаем перемещение шара из элементарной ячейки (выбранного каждый раз случайно), который находится не в точечной позиции Уайкова. Каждое такое перемещение выполняем в зависимости от того в какой позиции Уайкова находится выбранный шар, вдоль его по-

зиции Уайкова, в направлении противоположном тому которое привело бы выбранный шар к еще большему сближению с самым близким к нему шаром.

После выполнения конечного числа итераций (Nj), находим

$$a^* = \min_{\forall k} \max_{\{i,j\}} \frac{R(i,j)}{\sqrt{\sum_{i1=1}^3 (X(i1,i,0) - X(i1,j,s))^2}}, \quad (1.56)$$

и

$$\rho^* = \max_{\forall k} \frac{\frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^n R^3(i) \times Wm(Wk(i))}{(a^*)^3}. \quad (1.57)$$

Считаем, что оптимальная конфигурация X_n^* характеризующаяся наименьшим, из всех рассматриваемых, значением постоянной решетки a^* и наибольшим из возможных значением плотности упаковки ρ^* найдена. Кристаллохимическую формулу с найденной оптимальной конфигурацией будем считать устойчивой в рамках оптимизационной модели ионно-атомных радиусов.

Алгоритм 2

При выполнении плотной упаковки шаров с заданными ограничениями, согласно *Алгоритм 1*, в некоторых случаях не удается добиться оптимального значения плотности упаковки. Дело в том, что при дискретных перемещениях шаров из начальной конфигурации X_n^0 на какой-то k -й итерации происходит касание некоторых из них, а другие шары при этом остаются на достаточно большом расстоянии друг от друга и такая новая конфигурация X_n^k не меняется согласно *Алгоритму 1*. В этом случае применяется *Алгоритму 2*, который является модификацией представленного выше алгоритма.

Суть модификации заключается в следующем. В *Алгоритме 2*, каждому шару i элементарной ячейки, который находится в позиции Уайкова, не являющейся точечной, придается вероятностная «скорость» – вектор $Vel(i)$ который описывается с помощью массива $Vel(i1, i)$, $i = \overline{1, n}$, $i1 = \overline{1, 3}$. В *Алгоритме 1* направление перемещения случайным образом выбранного ic -го шара из

элементарной ячейки, находящегося в такой позиции, заменяется на направление прямо противоположное направлению от центра выбранного ic -го шара вдоль его позиции Уайкова к центру ближайшего itc -го шара. В *Алгоритме 2* направление перемещения ic -го шара совпадает с направлением, заданным $Vel(i1, ic)$, $i1 = \overline{1,3}$. Таким образом построенное перемещение ic -го шара позволяет в некоторых случаях перемещать его из положений, когда он зажат с разных сторон соседями. В итоге, появляется возможность выводить конфигурацию шаров X_n^k из тупиковых состояний в случаях, когда увеличить плотность упаковки нельзя, несмотря на то что в рассматриваемой X_n^k есть еще не заполненные пустоты. При этом плотность упаковки конфигурации шаров вначале уменьшается, а затем уже на новых итерациях вновь начинает увеличиваться. При больших значениях $|Vel(i)|$ конфигурация шаров активно изменяется, не задерживаясь в локальных экстремумах по плотности упаковки. С уменьшением $|Vel(i)|$ плотность упаковки текущей конфигурации X_n^k задерживается в локальных экстремумах, но может и выйти из них, причем в окрестностях более глубоких экстремумов она может задерживаться на большее время $t \approx e^{-\frac{E}{|Vel(i)|}}$, где $E < 0$ – некоторый эффективный параметр, выражающий глубину экстремума в единицах $|Vel(i)|^2$, убывающий с ростом плотности упаковки. Таким образом, достаточно медленное уменьшение $|Vel(i)|$, позволяет конфигурации шаров прийти в состояние динамического равновесия после каждого изменения и постепенно прийти к оптимальной конфигурации X_n^* , характеризующейся наименьшими из всех рассматриваемых конфигураций, значениями постоянной решетки a^* и наибольшим из возможных значением плотности упаковки ρ^* .

При проведении расчетов удобно использовать систему, состоящую из двух алгоритмов – *Алгоритма 1* и *Алгоритма 2*. В результате проведения расчетов по такой системе, для заданной кристаллохимической формулы можно получить набор оп-

тимальных конфигураций (в случае, если их удалось найти согласно заданному критерию), на которых она будет устойчивой в рамках модели ионно-атомных радиусов. В противном случае если конфигураций, удовлетворяющих заданному критерию не нашлось, считаем, что данная кристаллохимическая формула в рамках модели ионно-атомных радиусов является неустойчивой.

Представленные алгоритмы были апробированы при проведении расчетов конкретных материалов, в частности перовскитов (см. [23]). В главе 3 данного пособия приведены примеры расчетов, которые позволили оценить с точки зрения устойчивости кристаллические структуры семейства перовскитов кубической системы (химическая формула ABC_3 , группа симметрии $Pm\bar{3}m$), шпинелей и других материалов.

Глава 2

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Методы первопринципного моделирования, базирующиеся на квантово-механической теории, в основе которой лежит теория функционала электронной плотности, позволяют наиболее точно проводить теоретические исследования атомно-кристаллической структуры [3–5] и квантовых свойств однокомпонентных и многокомпонентных кристаллических материалов. Как правило, температура таких в расчетах принимается равной $T^0 = 0$ К. Для изучения поведения кристаллических структур при ненулевой температуре, необходимо учесть вклад тепловых колебаний атомов (TS), и перейти от полной энергии системы E_{tot} к ее свободной энергии $F = E_{tot} - TS$.

На базе квантово-механических методов стало возможным проведение вычислений из первых принципов термодинамических, магнитных, спектральных, сверхпроводящих и других характеристик материалов. Однако применение теории функционала электронной плотности носит более широкий характер, с ее помощью стало возможным объяснить релятивистские эффекты в тяжелых элементах и атомных ядрах, изучать классические жидкости и магнитные свойства сплавов. В последнее время появляются первые приближения, позволяющие применять данную теорию для областей, традиционно удаленных от квантовой механики, таких как биология и минералогия. Широкое применение при проведении научных исследований в области вычислительного материаловедения получил первопринципный код VASp, основанный на теории функционала электронной плотности ([25–27], <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>).

2.1. Основные уравнения квантовой механики

Рассмотрим многочастичную систему, состоящую из совокупности электронов и положительно заряженных ядер, которые за счет сильного межйонного взаимодействия образуют периодическую кристаллическую структуру. Если в систему входит N ядер, то мы сталкиваемся с проблемой $N+ZN$ взаимодействующих электронов, где Z – заряд ядра. Фундаментальное уравнение, описывающее нерелятивистскую квантовую систему – это стационарное уравнение Шредингера, дающее решение для многочастичных волновых функций, зависящих от координат ядер и электронов (2.1):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Здесь \widehat{H} Гамильтониан системы, E – энергия системы, Ψ – волновые функции.

Гамильтониан системы представляет собой сумму кинетической энергии, потенциальной энергии электрон – ядерного взаимодействия, потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия, кинетическую энергию ядер и потенциальную энергию их взаимодействия. Гамильтониан системы может быть записан в виде [3]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_l \frac{\nabla_{\mathbf{R}_l}^2}{M_l} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_i \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{m \neq l} \frac{e^2 Z_l Z_m}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m|}. \quad (2.2)$$

Здесь \mathbf{r}_i и m_e обозначают радиус-векторы электронов и их массы, \mathbf{R}_l и M_l – положения ионов и их массы, Z_l – число протонов в ядре l . Первые два члена описывают кинетическую энергию ядер и электронов соответственно, три последних – электрон-ионное, электрон-электронное и ион-ионное взаимодействия. Решить многочастичное уравнение Шредингера (2.2) довольно сложно в случае атомов, содержащих более одного электрона. Ситуация усложняется, когда рассматриваются кристаллы, представляющие собой системы с большим количеством частиц.

В связи с этим в вычислительной практике используются различные приближенные модели. Одним из таких распространенных приближений для системы атомов является представление, использующее понятие замороженного остова (приближение Борна-Оппенгеймера). В его основе лежит тот факт, что массы ионов и электронов существенно отличаются. Поэтому можно считать, что ионы практически неподвижны (заморожены), а электроны движутся в потенциальном поле фиксированных ядер. Вид гамильтониана в таком приближении упрощается, и его можно записать следующим образом:

$$H = T_e + V + U \quad (2.3)$$

Здесь T_e – кинетическая энергия электронов, V – внешний потенциал положительно заряженных ионов, а U – потенциал электрон-электронного взаимодействия. В развернутом виде (2.3) можно записать:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_i \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.4)$$

Данное приближение было использовано для расчета молекулы водорода. С его помощью удалось достаточно точно воспроизвести межъядерное расстояние и рассчитать энергию связи. В силу большой трудоемкости решения задачи при помощи такого подхода в случае, когда необходимо рассчитать систему с большим числом частиц, исследования по поиску новых приближений было продолжено. Томасом и Ферми [28] была предложена теория, согласно которой, вместо многочастичных волновых функций используется одна переменная – электронная плотность $n(\mathbf{r})$, через нее выражается энергия системы электронов. Под электронной плотностью понимают плотность вероятности распределения электронов в квантовой системе. Такой подход позволил свести рассмотрение многочастичной задачи к решению одночастичной задачи в эффективном потенциале. Согласно этой теории, взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале $V(\mathbf{r})$, описывающем взаимодействие элект-

тронов с ядрами, и существует взаимно однозначное соответствие между потенциалом и распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Полную энергию системы электронов тогда можно представить следующим образом:

$$E_t = T + U_{en} + U_{ee}. \quad (2.5)$$

Здесь T – полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа может быть представлена в виде функционала электронной плотности:

$$T = c_k \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

U_{en} – потенциальная энергия взаимодействия электронов с системой ядер, которая также может быть представлена в виде функционала от $n(\mathbf{r})$:

$$U_{en} = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

U_{ee} – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов Хартри может быть рассчитана через электронную плотность:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\hat{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\hat{\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

Таким образом, может быть сформулирована вариационная задача минимизации полной энергии системы E_t при условии сохранения полного числа электронов:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = const \quad (2.9)$$

Для ее решения воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\delta(E_t - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0 \quad (2.10)$$

Уравнение Томаса-Ферми (2.11) является решением вариационного уравнения (уравнение Эйлера для функционала $E_t - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$):

$$\frac{5}{3} C n(\mathbf{r})^{2/3} + \int \frac{n(\hat{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r}-\hat{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\hat{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (2.11)$$

Здесь множитель Лагранжа μ имеет смысл химического потенциала, зависящего от \mathbf{r} , второй член в выражении (2.11) представляет собой электростатический потенциал, создаваемый распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Существенным недостатком данной теории является то, что с ее помощью может быть получено лишь грубое приближение к точному решению многоэлектронного уравнения Шрёдингера. Кроме того, при рассмотрении вопросов химии и материаловедения, она может давать ошибочные результаты, например, из нее не следует наличие химической связи. К достоинствам теории относится то, что в ней сформулирован важнейший принцип, согласно которому электронная плотность может полностью характеризовать систему и с ее помощью можно достаточно точно рассчитать полную энергию E_t системы.

Этот подход был развит Д. Хартри (D. Hartree) и В.А. Фоком. Уравнения Хартри–Фока (2.12)–(2.14) представляют собой систему самосогласованных одночастичных уравнений Шрёдингера, описывавших электронную структуру атомов [4]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_X(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.12)$$

где ε_i – энергия электрона. Здесь используется приведенная система единиц измерения, в которой $\hbar^2 / m_e = 1$. Потенциал Хартри V_X представляет собой эффективный одночастичный потенциал и определяется формулой:

$$V_X(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.13)$$

В уравнении (2.13) первое слагаемое представляет собой электростатический потенциал ядра с атомным номером Z , а второе слагаемое описывает взаимодействие со средней плотностью распределения электронов. Вместе с выражением для электронной плотности (2.14):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.14)$$

Уравнения (2.12), (2.13) составляют самосогласованную систему (2.12)–(2.14). Решение данной системы уравнений осуществляется итерационно. В качестве начального приближения выбирается некоторое приближенное значение электронной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$, рассчитанное, например, с помощью теории Томаса–Ферми, согласно уравнениям (2.5), (2.6). Используя эту плотность, по формуле (2.13) рассчитывается потенциал V_X . Далее решается уравнение Шредингера (2.12) и находятся электронные волновые функции ψ_i . Рассчитанные таким образом волновые функции ψ_i нужно подставить в (2.14) и вычислить новую плотность $n(\mathbf{r})$. Если она окажется с необходимой точностью близкой к $\tilde{n}(\mathbf{r})$, согласование уравнений достигнуто и система уравнений (2.12)–(2.14) решена. В противном случае процесс повторяется. Необходимо отметить, что модель Хартри–Фока не учитывает эффект многочастичного взаимодействия, который прежде всего заметен в больших системах, таких как твердые тела. В связи с этим, теория Хартри–Фока применяется в *квантовой химии*, для проведения *численного моделирования* конфигурации отдельных *молекул*, для расчётов свойств атомных конфигураций и для исследования физических свойств смешанных *кристаллов*.

В более строгой формулировке положение о том, что при помощи электронной плотности $n(\mathbf{r})$ возможно дать полное и точное описание электронной структуры основного состояния системы, было сформулировано в работах В. Кона (W. Kohn) и П. Хоэнберга (P. Hohenberg) [29, 30]. Была доказана лемма, согласно которой «электронная плотность $n(r)$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(r)$ однозначно определяет этот потенциал». Кроме того, был сформулирован вариационный принцип, согласно которому из двух или более волновых функций «лучшей» является та, которой соответствует наименьшее собственное значение гамильтониана системы. На основе леммы и вариационного принципа была сформулирована теорема Хоэнберга–Кона, в которой говорится, что «все свойства электронной

структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ » [29]. Таким образом, основное состояние системы может быть точно описано при помощи вариационного принципа (минимизация функционала электронной плотности). При построении своей теории, Хозенберг и Кон исходили из теории Томаса–Ферми, при этом используя в качестве формальной основы уравнения из модели самоогласованного поля Хартри–Фока [3–5].

При выводе основных уравнений теории функционала плотности (ТФП) использовались следующие положения. Считается, что многоэлектронная система рассматривается как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами. При этом физический смысл имеет только минимум функционала полной энергии системы E_t , соответствующий ее основному состоянию.

Функционал полной энергии представляется в виде суммы:

$$E_t[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U_{en}[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.15)$$

Здесь первое слагаемое в правой части выражает кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, второе слагаемое описывает потенциальную энергию взаимодействия электронов с системой ядер, третье – потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов, а слагаемое $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ – представляет собой обменно-корреляционную энергию системы, интегрально учитывающую все многочастичные взаимодействия.

Поскольку все эффекты, связанные с многочастичным взаимодействием, учитываются в обменно-корреляционном слагаемом, кинетическая часть функционала может быть записана в одночастичном приближении:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int (\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

Здесь, как и ранее, используется приведенная система единиц измерения, $\psi_i(\mathbf{r})$ – одночастичные волновые функции, называемые орбиталями Кона–Шэма.

Выражения для потенциальной энергии аналогичны рассмотренным выше:

$$U_{en}[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

$$U_{ee}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.19)$$

где $V(\mathbf{r})$ – электростатический потенциал неподвижного ядерного остова, рассматриваемый как внешний потенциал, в поле которого происходит движение электронов.

Вариационная задача на поиск минимума функционала $E_t[n(\mathbf{r})]$ ставится при условии сохранения полного числа электронов в системе:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \text{const}.$$

Используя метод множителей Лагранжа, получим

$$\delta(E_t[n(\mathbf{r})] - \varepsilon \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0.$$

Решение данной вариационной задачи имеет вид:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.20)$$

$$V_{eff} = \phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.22)$$

Здесь ε_i – значения энергии электронов в соответствующих состояниях (собственные значения одночастичного оператора Гамильтона), $\phi(\mathbf{r})$ – полный потенциал, состоящий из потенциала

электростатического взаимодействия электронов и из электростатического потенциала $v(\mathbf{r})$ «неподвижных» ионов, $v_{xc}(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

Суммирование в (2.22) производится по N низшим занятым состояниям.

Уравнения (2.20)–(2.22) называются уравнениями Кона–Шэма. Отметим, что по своей структуре уравнения Кона–Шэма близки к рассмотренным выше уравнениям Хартри–Фока. Отличие состоит в использовании потенциала обменно-корреляционного взаимодействия, учитывающего многочастичные взаимодействия. В этом плане уравнения Кона–Шэма более точны, что обуславливает их широкое применение при расчетах свойств кристаллических структур. Решение уравнений Кона–Шэма дает минимум функционала для энергии основного состояния по отношению к зарядовой плотности $n(\mathbf{r})$. Энергия основного состояния определяется как

$$E = \sum_i \varepsilon_i + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.24)$$

Таким образом, исходная задача поиска решения многочастичного уравнения Шрёдингера значительно упрощается, так как число переменных сокращается до трех (три пространственные координаты).

Следует отметить, что волновые функции $\psi_i(\mathbf{r})$ не являются волновыми функциями реальных электронов, они описывают математические квази-частицы, не имеющие непосредственного физического смысла. Между электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ и волновыми функциями ψ_i устанавливается взаимно-однозначное соответствие согласно формуле (2.22). С помощью данной модели, зная химический состав, координаты системы базисных ато-

мов элементарной ячейки, можно уточнить ее метрические параметры (постоянные решетки, углы), рассчитать электронную структуру системы, а также рассчитать полную и когезионную энергию системы и т.д. При этом важным фактором, определяющим точность расчетов, является выбор потенциала обменно-корреляционного взаимодействия. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

2.2. Приближения для обменно-корреляционного функционала

Наиболее простым и распространенным в физических приложениях является приближение локальной плотности (LDA – Local Density Approximation) [31]. Принимается, что значение функционала обменно-корреляционной энергии (ему отвечает электронная плотность $n(\mathbf{r})$), вычисляемое для некоторой точки пространства \mathbf{r} равно плотности обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе с той же плотностью $n(\mathbf{r})$.

Согласно данному приближению функционал обменно-корреляционной энергии может быть записан в виде (2.45):

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

Здесь ϵ_{xc} – значение обменно-корреляционной энергии в расчете на одну частицу однородного электронного газа.

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(r)\epsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)}. \quad (2.26)$$

Выражение для обменного вклада в атомных единицах выглядит следующим образом:

$$\epsilon_x(n) = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (2.27)$$

где r_s – радиус сферы, приходящейся на один электрон

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(r)}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Д.М. Цеперли (Ceperly D.M.) удалось с помощью квантового метода Монте-Карло с высокой степенью точности (~1%) рассчитать оценку для корреляционного вклада [32]. Необходимо отметить, что приближение LDA достаточно точно описывает типичные металлы и переходные металлы. При этом в отдельных случаях, например, для систем, в которых корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия настолько сильны, что эти системы теряют какое-либо сходство в электронным газом, данное приближение дает большую погрешность и обычно не используется. Кроме того, при расчетах квантовых свойств систем с сильно неоднородным распределением электронной плотности, таких как, например, нанопровода, это приближение также не позволяет получить достоверные результаты. В связи с этим было разработано новое приближение для обменно-корреляционной энергии, в которое были введены градиентные поправки [32].

В обобщенном градиентном приближении GGA (Generalized Gradient Approximation) обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [33–35]:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}^{LDA} + \int \int f^{(1)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

Известны удачные аппроксимации для функции $f^{(1)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]$ [36], позволяющие добиться повышения точности квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности.

Необходимо отметить, что применение обменно-корреляционных функционалов в LDA и GGA приближении не подходит для систем с ван-дер-ваальсовым типом химической связи, для вигнеровских кристаллов и некоторых других систем, в которых выбор в качестве начального приближения невзаимодействующего электронного газа с медленноменяющейся электронной плотностью заведомо не применим.

2.3 Итерационный алгоритм решения уравнений Кона–Шэма в базисе плоских волн

После того, как определен вид функционала обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, отражающий особенности строения и типа связи в рассматриваемой системе атомов, можно приступить к решению уравнений одночастичных уравнений Кона–Шэма.

Для получения самосогласованного решения системы уравнений (2.20)–(2.22) строится итерационный процесс ([3–5]), схема которого представлена на рис. 2.1.

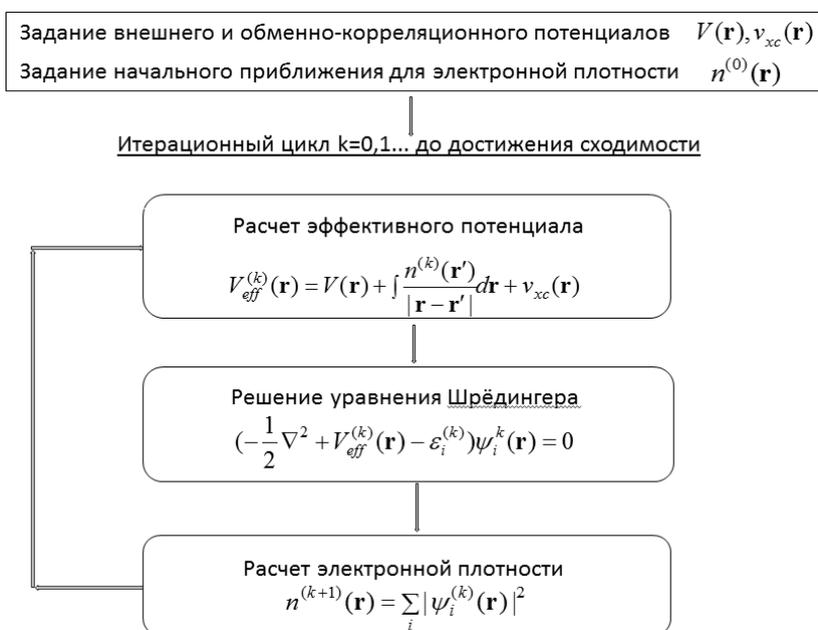


Рис. 2.1. Схема итерационного процесса для получения самосогласованного решения уравнений Кона–Шэма

Согласно представленной схеме сначала выбирается начальное распределение $n^{(0)}(\mathbf{r})$, по которому строится эффективный потенциал и на основе решения уравнения Шрёдингера опреде-

ляется энергетический спектр и соответствующие волновые функции. Затем, используя полученные волновые функции, строится новая электронная плотность $n(\mathbf{r})$, и, соответственно, новый потенциал $v_{\text{эфф}}(\mathbf{r})$. Далее цикл повторяется. В результате выполнения итерационного процесса определяется потенциал, соответствующий электронной плотности, т.е. находится самосогласованное решение задачи. Плотность основного состояния и энергия системы находятся с точностью, ограниченной только приближением обменно-корреляционного функционала.

Рассмотрим подробнее вопрос, связанный с определением энергетического спектра $\{\varepsilon_i\}$ волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$. Наиболее распространенным подходом к решению трехмерной спектральной задачи является разложение искомым волновых функций по подходящему базису:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^P c_p^i \psi_p^b(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Здесь $\{\psi_p^b\}$ набор базисных функций. Коэффициенты разложения определяются с помощью подстановки разложения в уравнение (2.20) и последующего решения задачи на собственные значения и собственные векторы полученной матрицы.

При выборе базисных функций исходят из того, чтобы их количество было не слишком большим, так как противное может привести к существенному увеличению расчетного времени. С другой стороны, базисных функций должно быть достаточно для точного описания собственных функций гамильтониана. Широкое распространение в расчетах кристаллических структур нашел базис плоских волн: $\psi_p^b(\mathbf{r}) = U_p(\mathbf{r})e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$, где $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$ – плоская волна, бегущая в направлении вектора \mathbf{p} (волновой вектор), $U_p(\mathbf{r})$ – функция координат, зависящая от волнового вектора и имеющая периодичность решетки. Используются и другие типы базисных функций: ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей, ЛППВ – линейаризованные присоединенные плоские волны. В качестве примера можно привести известные программные пакеты SIESTA [37] и VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

[38], основанные на теории функционала электронной плотности. В SIESTA используется базис локализованных атомных орбиталей, а в VASP – базис плоских волн.

Одной из основных проблем, возникающих при использовании разложения волновых функций по базису плоских волн, является корректное описание поведения волновой функции в окрестности ядра, где Кулоновский потенциал резко возрастает. В результате вблизи ядра радиальные составляющие волновых функций имеют множество экстремумов, для их описания требуется большое количество плоских волн. При этом для описания более удаленных от остова областей требуется значительно меньшее количество плоских волн. Для преодоления этих сложностей применяются методы псевдопотенциала и проектированных присоединенных волн (PAW), которые рассматриваются в следующих разделах.

2.4. Метод псевдопотенциалов

Для ограничения числа задействованных в расчете плоских волн и, таким образом, для оптимизации расчетов часто применяется метод псевдопотенциалов [39–41]. Данный метод берет свое начало из метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ), в котором волновые функции валентных электронов могут быть представлены набором плоских волн. В методе псевдопотенциалов используется предположение о том, что при решении уравнений Кона–Шэма пространство вокруг атомного ядра может быть разделено на две области: остов, состоящий из атомного ядра и сильно связанных с ним электронов, и валентная область. В области остова волновые функции валентных электронов сильно осциллируют из-за своей ортогональности по отношению к волновым функциям остова и, следовательно, для корректного представления требуют большого набора плоских волн. В связи с этим, вводят слабый эффективный потенциал (псевдопотенциал), который замещает ионный Кулоновский потенциал и при этом обладает теми же рассеивающими свойствами. Вне некоторого фиксированного радиуса данный потенциал дает те же волновые

функции, что и истинный потенциал, а внутри – более гладкие волновые функции (рис. 2.2).

Таким образом, реальный потенциал вблизи остова, состоящего из положительно заряженных ионов, заменяется псевдопотенциалом, который точно описывает волновые функции вне остова, а внутри остова заменяет их более гладкой функцией. При этом электроны нижних оболочек объединяются вместе с ядром в один остов. Метод оказывается существенно экономичнее метода полного потенциала. Отличие псевдопотенциала и псевдоволновой функции от реальных функций схематически показано на рис. 2.2. Получаемая псевдоплотность воспроизводит точную плотность валентных электронов.

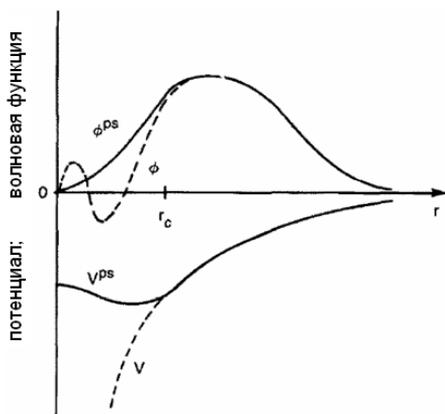


Рис. 2.2

Схематическое представление метода псевдопотенциалов.

Реальная волновая функция и потенциал заменяются псевдоволновой функцией и псевдопотенциалом

Псевдопотенциал должен обладать свойством «переносимости» (transferable), т. е. применяться в ситуациях с различными внешними окружениями данного иона. В теории рассеяния выводится уравнение [40], которое является гарантией «переносимости» псевдопотенциала, и одновременно является условием однозначного соответствия псевдоволновой и реальной волновых функций. Выполнение этого условия гарантирует совпадение псевдоволновой функции с волновой функцией на участке $r > r_c$.

Поскольку псевдоволновые функции внутри радиуса обрезания не совпадают с реальными волновыми функциями, необхо-

димо ввести условие, обеспечивающее сохранение заряда внутри этого радиуса, а именно: норма радиальной части псевдоволновой функции внутри радиуса обрезания должна оставаться равной норме радиальной части реальной волновой функции. Псевдопотенциалы, в которых учтено это условие, называют «сохраняющими норму» [41]. Псевдопотенциалы бывают «жесткими» и «мягкими». Жесткие потенциалы включают в себя валентные электроны и электроны остова и, поэтому, требуют большего числа плоских волн в базисе. Мягкие же потенциалы описывают только валентные электроны, а для этого требуется меньшее число плоских волн. Кроме того, существуют и «ультрамягкие» псевдопотенциалы [42], описываемые небольшим количеством плоских волн.

Для элементов с сильно локализованными орбиталями (элементов первого ряда, 3d-элементов и редкоземельных металлов) классические сохраняющие норму псевдопотенциалы требуют достаточно большого числа плоских волн в базисе (жесткие псевдопотенциалы), что замедляет расчеты с участием этих элементов. Для решения этой проблемы часто приходится значительно увеличивать радиус обрезания, а это негативно сказывается на свойстве переносимости потенциала.

2.5. Метод проектированных присоединенных волн (PAW-метод)

Метод проектированных присоединенных волн был предложен Блэхлем в 1994 году [43]. Сегодня этот метод широко используется для проведения расчетов электронных структур. Он дополняет методы псевдопотенциалов и линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) и сочетает их достоинства. В данном методе вводится линейное преобразование псевдоволновых функций в точные волновые функции. Кроме того, с помощью этого преобразования PAW функционал полной энергии системы последовательно переводится в функционал энергии системы в приближении Кона-Шэма. Таким образом, PAW-метод непосредственно работает с точной волновой функцией и потенциалом.

PAW-метод переформулирует метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)ЛППВ, адаптируя его к современной методике вычислений. В приближении PAW сохраняются полные полноэлектронные волновые функции в форме, подобной обобщенному выражению для полноэлектронного метода присоединенных плоских волн. Так как полные волновые функции сильно осциллируют около ядра, все интегралы в приближении PAW представляются как комбинации интегралов гладких функций, распространяющихся в пространстве, и локализованных распределений, оцениваемых при помощи радиального интегрирования по МТ (маффин-тин) сферам (касающиеся атомные сферы).

В данном методе вводятся вспомогательные локализованные функции, которые фактически содержат всю информацию о остовных состояниях. Таким образом, многие аспекты вычислений, то есть: все операции с гладкими функциями, генерация гладкой плотности и т.д., идентичны вычислениям с использованием псевдопотенциалов.

Точная волновая функция Ψ_n , включающая все электроны, и псевдоволновая функция $\tilde{\Psi}_n$ во всем пространстве связаны следующим линейным преобразованием:

$$\Psi_n = \tilde{\Psi}_n + \sum_i (\phi_i + \tilde{\phi}_i) (\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_n), \quad (2.30)$$

где псевдофункция $\tilde{\Psi}_n$ является вариационной величиной, индекс i обозначает сразу несколько индексов: \mathbf{R} – узел решетки, угловой l и магнитные m моменты и дополнительный индекс k , относящийся к энергии, \tilde{p}_i – функции-проекторы, обладающие следующим свойством:

$$(\tilde{p}_i, \tilde{\phi}_j) = \delta_{ij}. \quad (2.31)$$

В формуле (2.30) разложение проводится по точным волновым функциям ϕ_i и псевдоволновым функциям $\tilde{\phi}_i$, которые эквивалентны за пределами сферы радиуса R_c^l , а также непрерывны, и дифференцируемы на поверхности сферы R_c^l , часто выбираемого равным половине расстояния между ближайшими атомами.

Полная энергия системы может быть записана как сумма трех членов:

$$E_{total} = \tilde{E}_{total} + E_{total}^1 + \tilde{E}_{total}^1, \quad (2.32)$$

где первый член выражает энергию гладких функций, оцениваемых в пространстве Фурье или сетке, во всем пространстве, второй член – энергия на сферах с полными функциями, а третий член обозначает те же вклады, оцениваемые только в сферах на радиальной сетке.

Необходимо отметить, что одним из существенных преимуществ данного метода является реальная возможность изучения релаксации атомов и нахождения равновесных конфигураций. Это особенно важно при исследовании структур, обладающих низкой симметрией, а также дефектов и поверхностей. Это один из наиболее точных методов, позволяющих рассчитывать кристаллическую структуру, электронную плотность и полную энергию рассматриваемого материала.

К недостатком данного метода относится то, что расчеты, проводимые с его помощью на супер-ЭВМ даже для относительно небольшого числа элементов (порядка 200 ионов), занимают около 10–24 часов, в зависимости от задаваемой кристаллической структуры.

2.6. Общая схема проведения первопринципных расчетов

Как отмечалось ранее, для проведения первопринципных молекулярно-динамических расчетов можно применять программный комплекс VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [38], итерационно решающий уравнения Кона-Шэма в базисе плоских волн. В настоящее время в программном коде VASP все чаще используются PAW-потенциалы в LDA- и GGA-приближениях (Perdew/Burke/Ernzerhof [44]). Общая схема самосогласованного расчета представлена на рис. 2.3.

Результатом самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма (2.20–2.22), как уже отмечалось ранее, являются электрон-

ная плотность, распределение потенциала в системе и полная энергия основного состояния системы E_t . Используя эту информацию, можно по теореме Хельмана-Фейнмана [45] рассчитать силы, действующие на ионы.

В основе теории лежит второй закон Ньютона:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i). \quad (2.33)$$

Здесь m_i – масса i -го иона, а \mathbf{F}_i – силы, действующие на ион, помещенный в точку \mathbf{r}_i , выражаются следующим образом:

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.34)$$

После того, как силы вычислены, ионы смещаются в направлении действия сил. В результате формируется система с меньшей энергией. Это приводит к изменению электронной структуры системы и соответственно к изменению значения электронной плотности. Проводится следующий шаг самосогласования, в результате которого определяется новое значение электронной плотности основного состояния, вычисляются новые значения полной энергии и сил, действующих в системе атомов. Когда силы, действующие на ионы, рассчитаны, ионы перемещаются в направлении действия сил, чтобы образовать структуру с меньшей энергией. При этом атомная структура изменяется, и необходимо вычислять новую систему волновых функций. Новые электронные волновые функции приводят к новой энергии основного состояния и к новым силам, действующим на ионы. Этот цикл должен повторяться до тех пор, пока силы не станут меньше, чем выбранный заранее критерий сходимости. Таким образом, динамические шаги продолжаются до тех пор, пока разница сил на (n) и $(n + 1)$ шаге не станет меньше предварительно заданного значения, после чего система считается сrelаксированной. Тем самым достигается минимум полной энергии системы. Отметим, что минимум полной энергии основного состояния системы может быть получен также с использованием оптимизационных процедур.

Общая схема проведения первопринципных расчетов представлена на рис. 2.3.

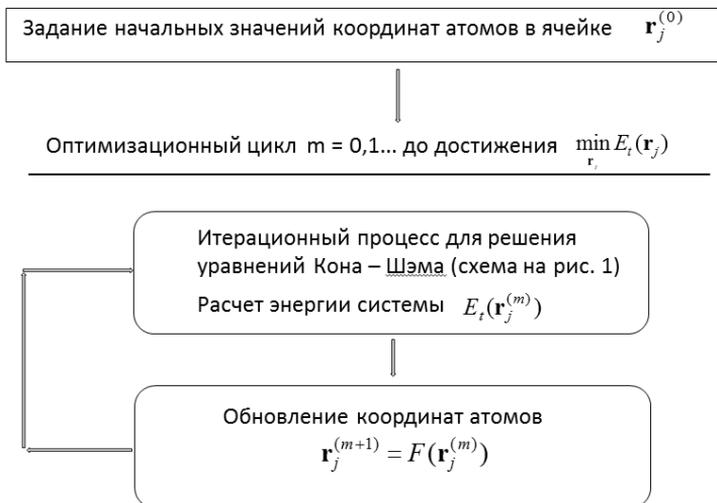


Рис. 2.3. Общая схема проведения первопринципных расчетов

Для определения значения E_t самосогласованный расчет производится столько раз, сколько необходимо для определения глобального минимума $E_t(V)$, где V объем элементарной ячейки. Варьируя его на $\pm 2, 3, 5, 10$ % относительно точки минимума, строится кривая Мурнагана, характеризующая зависимость E_t от V , при помощи которой, совместно с уравнением состояния Мурнагана [46], можно получить важные характеристики, такие как модуль всестороннего растяжения/сжатия кристаллического материала или оценить энергию активации межузельной диффузии и т.д. [47].

$$P = \left(\frac{B_0}{B'}\right) \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1\right).$$

Здесь P – давление, V – объем элементарной ячейки при давлении P , V_0 объем элементарной ячейки в точке минимума кривой Мурнагана, отображающей зависимость $E(V)$, B_0 – значение модуля всестороннего растяжения/сжатия в точке минимума кривой Мурнагана, $B' = \left(\frac{dB}{dP}\right)$.

Глава 3

ЗАДАЧИ РАСЧЕТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ИХ СВОЙСТВ

В данной главе приведены результаты расчета отдельных классов кристаллических структур и их свойств, проведенных с помощью программной реализации алгоритмов определения метрических параметров кристаллической решетки на базе модели ионно-атомных радиусов и расчетов, проведенных при помощи программного комплекса VASp [38]. Квантовые расчеты проводились на супер-ЭВМ (вычислительных кластерах) Учреждения РАН Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и на базе компьютерных ресурсов МГУ имени М.В. Ломоносова (СКИФ-МГУ «Чебышёв») Бажановым Д.И. и Мутигуллиным И.В. Показано что, применяя изложенные модели в комплексе, в частности, используя модель ионно-атомных радиусов для получения начальных данных об устойчивой кристаллической структуре исследуемого материала, можно применяя далее квантово-механическую модель, достаточно точно воспроизводить атомно-кристаллическую структуру и энергетические свойства материалов, рассчитывать энергию адгезии и другие важнейшие свойства кристаллических структур.

3.1. Исследование на устойчивость кристаллических структур кубической симметрии с помощью модели ионно-атомных радиусов

В главе 1 изложен общий подход к решению задачи определения возможных с точки зрения модели ионно-атомных радиусов устойчивых кристаллических структур. В данной главе приведены

примеры исследования на устойчивость кристаллических структур кубической симметрии с применением представленных подходов.

3.1.1. Двухкомпонентные материалы. Оксиды металлов

В табл. 3.1 приведены результаты расчетов, проведенных для известных оксидов значений плотности упаковки (ρ), параметра ячейки (a), полученные с помощью модели ионно-атомных радиусов (close-packing) и первопринципных расчетов на программном комплексе VASp (в приближении GGI), и значения энергии Ферми, рассчитанные также на VASp. Приведенные в табл. 3.1 данные показывают, что результаты первопринципных расчетов постоянной решетки (a) близки к табличным данным и к значениям, полученным с помощью модели ионно-атомных радиусов.

Таблица 3.1

Структурные характеристики оксидов металлов

Хим. формула	a, tab (Å)	ρ	$a, \text{close-packing model}$ (Å)	$a, \text{GGI vasp}$ (Å)	Fermi Energy vasp (eV)	Группа симметрии
$\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$	4.81	0.528	4.8108	4,816967727	2,251405	Fm3m
CdO	4.70	0.511	4,695	4,755882748	1,64716	Fm3m
CeO ₂	5.38	0.531	5,411	5,444933307	5,03454	Fm3m

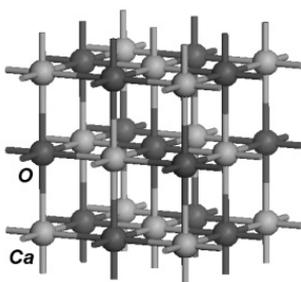


Рис. 3.1

Кристаллическая структура CaO

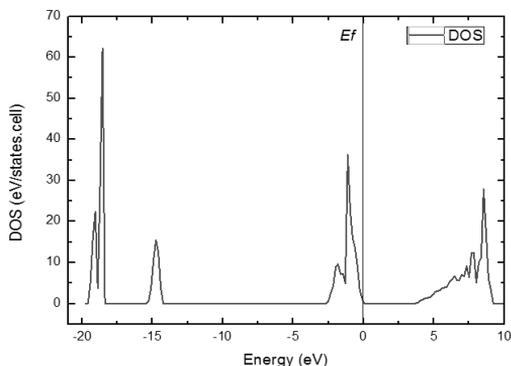


Рис. 3.2

Плотность электронных состояний CaO

На рис. 3.1 представлена кристаллическая структура оксида CaO, а на рис. 3.2 – график плотности электронных состояний для CaO. Все расчеты проведены на VASp ([URLhttp://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)).

3.1.2. Двух- и трехкомпонентные материалы. Соединения A^3B^5 ($F\bar{4}3m$)

В табл. 3.2 приведены результаты расчетов структурных характеристик, проведенных для соединений A^3B^5 (кубическая симметрия, тип решетки сфалерит, тип симметрии $F\bar{4}3m$) [48]. Значения плотности упаковки (ρ), параметра ячейки (a), полученные с помощью модели ионно-атомных радиусов (close-packing) и первопринципных расчетов на программном комплексе VASp (в приближении GGI). Значения энергии Ферми, рассчитанные также на VASp.

Таблица 3.2

Структурные характеристики полупроводниковых материалов

Хим. формула	a , (Å) tab	ρ	a , close-packing model (Å)	a , (Å), GGI vasp	a , (Å), LDA vasp	Fermi Energy (eV), GGI vasp	Fermi Energy (eV), LDA vasp	Fermi Energy (eV) Tab
GaAs	5.654	0.528	5.6811	5.751	5.621	0.36	0.44	1.42
GaP	5.451	0.511	5.3578	5.528	5.424	1.51	1.41	2.9
GaAs _{0.75} N _{0.25}	–	0.531	–	5,456	5.336	5,03454	–	–
GaAs _{0.25} P _{0.75}	–	–			5.4	5.584	–	–

На рис. 3.3 представлена кристаллическая структура GaAs, а на рис. 3.4 – график плотности электронных состояний для GaAs. Все расчеты проведены на VASp ([URLhttp://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)).

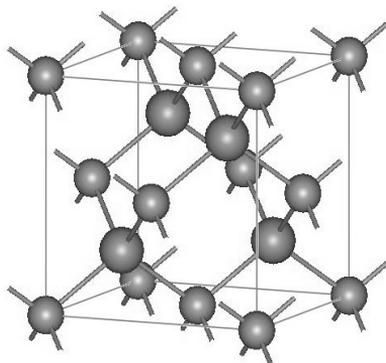


Рис. 3.3. Кристаллическая структура GaAs

Графики распределения электронной плотности вблизи уровня Ферми

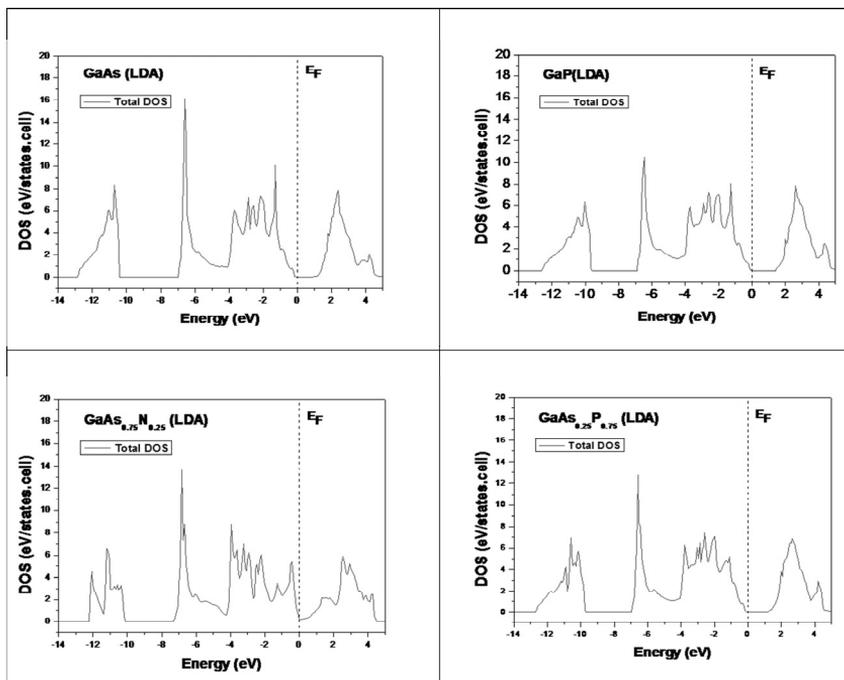


Рис. 3.4. Плотность электронных состояний

3.1.3. Трехкомпонентные материалы. Шпинели

В табл. 3.3 для известных шпинелей (AB_2C_4) приведены рассчитанные в рамках СПМС значения плотности упаковки (ρ), параметра ячейки (a), полученные с помощью модели ионно-атомных радиусов и первопринципных расчетов на программном комплексе VASp (в приближении GGI), и значения энергии Ферми, рассчитанные также на VASp. Приведенные в табл. 3.3 данные показывают, что результат первопринципного расчета постоянной решетки (a) близок к табличным данным и к значениям, полученным с помощью модели ионно-атомных радиусов.

Таблица 3.3

Структурные характеристики трехкомпонентных шпинелей (AB_2C_4)

Хим. формула	a, tab (Å)	ρ	$a, \text{close-packing model}$ (Å)	$a, \text{GGI vasp}$ (Å)	Fermi Energy vasp (eV)	Группа симметрии
NiAl_2O_4	8,045	0,545	8,076	8,104	6,418223	Fd3m
MgAl_2O_4	8,08	0,511	8,077	8,14	4,241408	Fd3m
ZnAl_2O_4	8,08	0,539	8,133	8,15	4,044462	Fd3m

На рис. 3.5 представлена кристаллическая структура MgAl_2O_4 , а на рис. 3.6 – график плотности электронных состояний для MgAl_2O_4 .

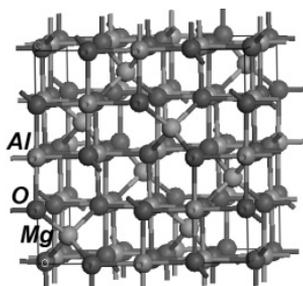


Рис. 3.5. Кристаллическая структура MgAl_2O_4

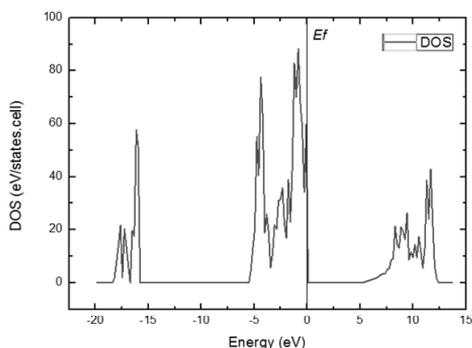


Рис. 3.6. Плотность электронных состояний MgAl_2O_4

3.1.4. Трехкомпонентные материалы. Перовскиты

В табл. 3.4 приведены результаты расчетов кристаллические структуры семейства перовскитов кубической системы (химическая формула ABC_3 , группа симметрии $Pm\bar{3}m$). Использовались алгоритмы определения метрических параметров кристаллической решетки на базе модели ионно-атомных радиусов [2]. Проведенные в данной работе расчеты были оценены с точки зрения устойчивости. Результаты моделирования совпали с экспериментальными данными о группах симметрии, координатах атомов и постоянных решетки у известных перовскитов (было просчитано более 60 различных структур). В табл. 3.4 приведены результаты вычислительных экспериментов, проведенных для десяти перовскитов.

Таблица 3.4

**Структурные характеристики перовскитов
(ABC_3 , $Pm\bar{3}m$)**

Хим. формула	$r(A)$	$r(B)$	$r(C)$	$a_{\text{таб}}/(\text{Å})$	$a_{\text{выч}}/(\text{Å})$	$\rho_{\text{выч}}$
$Zn^{2+}Rb^{1+}F_3^{1-}$	0.88	1.8	1.19	4.10	4.21	0.635
$NiRbF_3$	0.83	1.86	1.19	4.07	4.213	0.630
$FeCsF_3$	0.75	2.02	1.19	4.28	4.44	0.614
$Ti^{4+}Ca^{2+}O^{2-}_3$	0.745	1.48	1.26	3.908	4.01	0.627
$TiBaO_3$	0.745	1.75	1.26	4.01	4.257	0.64
$TiPbO_3$	0.745	1.63	1.26	3.96	4.087	0.659
$Al^{3+}La^{3+}O^{2-}_3$	0.675	1.50	1.26	3.818	3.903	0.682
$TiSrO_3$	0.745	1.58	1.26	3.91	4.01	0.67
$AlLaO_3$	0.675	1.5	1.26	3.818	3.903	0.68
$RbMnF_3$	0.97	1.86	1.19	4.236	4.32	0.64

Значения ионных радиусов взяты из [24], значения постоянных решеток $a_{\text{таб}}$ для известных перовскитоподобных кристаллов из [49]. Ионные радиусы конкретных химических элементов выбирались с учетом валентности и координационных чисел, входящих в рассматриваемую структуру элементов.

В табл. 3.5 для известных перовскитов (ABC_3) приведены рассчитанные при помощи модели ионно-атомных радиусов и уточненные с помощью первопринципных расчетов на программном комплексе VASp (в приближении GGI) значения плотности упаковки (ρ), параметра ячейки (a), а также значения энергии Ферми, рассчитанные также на VASp [38]. Приведенные в табл. 3.5 данные расчетов из статьи [50] показывают, что результат первопринципного моделирования постоянной решетки (a) близок к табличным данным и к значению, полученному с помощью модели ионно-атомных радиусов.

Таблица 3.5

Трехкомпонентные перовскиты (ABC_3)

Хим. формула	a , tab (Å)	ρ	a , close-packing model (Å)	a , GGI vasp (Å)	Fermi Energy vasp (eV)	Группа симметрии
$CaTiO_3$	3,795	0,627	4,02	3,857	1,95	Pm3m
$MgThO_3$	4,10	0,69	4,077	4,329	–	Pm3m

На рис. 3.7 представлена кристаллическая структура $CaTiO_3$, а на рис. 3.8 – график плотности электронных состояний для $CaTiO_3$.

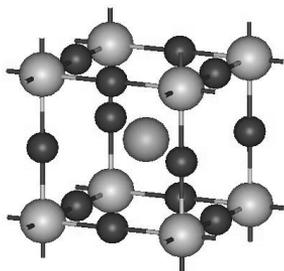


Рис. 3.7

Кристаллическая структура $CaTiO_3$

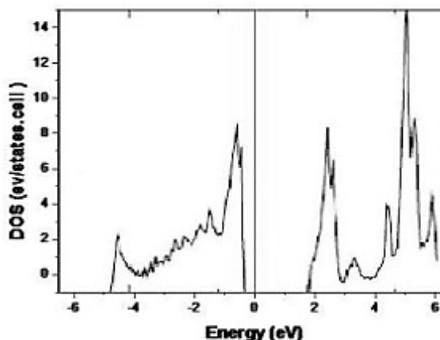


Рис. 3.8

Плотность электронных состояний $CaTiO_3$

Согласно полученным результатам можно сделать вывод о том, что используя для расчетов лишь данные об элементах, входящих в исследуемую структуру и предположения о типе симметрии устойчивой кристаллической структуры для перовскитов (химическая формула ABC_3 , группа симметрии $R\bar{3}m$), возможно предсказать не только позиции атомов в стандартной кристаллической ячейке. Возможно достаточно точно определить параметры элементарной ячейки, а также рассчитать плотность электронных состояний материала. В дальнейшем эти результаты могут быть использованы для расчета транспортных свойств моделируемого материала.

3.2. Исследование электронных и структурных свойств тонких пленок InN и GaN на кремниевых подложках

Получение многослойных полупроводниковых наноструктур с прогнозируемыми свойствами является одной из важнейших задач нанoeлектроники. Разработка элементной базы силовой электроники нового поколения на основе нитрида галлия обеспечит решение многих социально-экономических проблем, а также задач оборонного значения. Приборы и устройства на основе многослойных полупроводниковых наноструктур, включающих слои нитридов галлия, алюминия или индия, найдут применение в следующих областях: компьютерной технике, промышленности (управление электроприводами, UPS), солнечной и ветряной энергетике и т. д. В качестве подложки для выращивания таких многослойных структур традиционно используются кремниевые пластины.

Далее представлены результаты теоретических исследований, проведенных из первых принципов при помощи программного комплекса VASp электронных и структурных свойств тонких пленок на кремниевых подложках [51]. Электронные свойства тонких пленок InN, выращенных на различных подложках (стек-

ло, сапфир, кремний и др.), интенсивно изучались в последние годы [52]. В отличие от GaN, свойства которого хорошо изучены, электронные свойства InN изучены недостаточно. Чаще всего InN кристаллизуется в гексагональной фазе (вюрцит), причем большое несоответствие параметров кристаллической решетки InN и монокристаллов подложки приводит к снижению кристаллического качества эпитаксиальных слоев. В результате в течение долгого времени удавалось получать лишь поликристаллические и дефектные слои. Экспериментальные данные по определению ширины запрещенной зоны показывают, что для монокристаллических образцов, обладающих высоким структурным совершенством и низкой концентрацией свободных электронов ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), характерна ширина запрещенной зоны порядка 0,65–0,70 эВ [52]. Для поликристаллических образцов с большим содержанием дефектов и высокой концентрацией электронов проводимости ($5 \cdot 10^{20} - 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) характерна более высокая ширина запрещенной зоны порядка 1,9–2,1 эВ [52].

С точки зрения технологических применений наиболее удобным типом подложки для выращивания InN и GaN является кремний, поскольку он является недорогим материалом, повсеместно применяемым в микроэлектронике. К тому же, он обладает гексагональной симметрией и его можно производить в виде широких пластин. Однако поскольку параметр решетки кремния отличается от параметров решетки InN и GaN, это может приводить к значительным структурным деформациям этих полупроводников, что может оказывать влияние на их электронную структуру.

Приведем результаты расчетов, выполненных с использованием программного комплекса VASp. В работе [53] представлены результаты исследования из первых принципов особенностей адгезии монокристаллического нитрида индия в структуре вюрцита с ориентацией (0001) на кремниевой подложке с ориентацией (111), а также влияние упругих деформаций на электронную структуру InN и GaN. Ниже приведены результаты расчетов из этой работы.

Теория

Исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов. Для расчетов применялся программный комплекс VASp. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия было выбрано приближение локальной электронной плотности (ЛЭП, LDA). В связи с тем, что для ТФП характерно занижение ширины запрещенной зоны полупроводников, для более корректного описания электронной структуры исследуемых систем было применено приближение LDA+U [54]. Для релаксации сил, действующих на ионы, использовался метод сопряженных градиентов. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ, при этом остаточные силы, действующие на ионы, были меньше 0.01 эВ/Å. Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Расчеты электронной структуры осуществлялись интегрированием в зоне Бриллюэна с использованием k-сетки, построенной по методу Монкхорста-Пака [55, 56]. Размерность k-сетки для моделирования кристаллических массивов была выбрана $11 \times 11 \times 10$ в структуре вюрцита и $11 \times 11 \times 11$ в структуре сфалерита, а для моделирования интерфейсов – $11 \times 11 \times 1$. Представленные значения для перечисленных параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности полученных результатов.

Структура интерфейсов моделировалась с помощью периодических супер-ячеек в приближении периодических кристаллических пластин. Для этой цели использовались суперячейки размерностью (1×1) , состоящие из 10 атомных слоев кремния и 11 атомных слоев InN (6 слоев индия и 5 слоев азота). Толщина вакуумного слоя выбиралась таким образом, чтобы две поверхности, образованные пластиной, не взаимодействовали друг с другом из-за периодических граничных условий.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь были проведены расчеты кристаллической и электронной структур InN и GaN. Для двух исследуемых со-

единений были рассмотрены два типа кристаллической решетки: сфалерит и вюрцит (рис. 3.9а и б). На рисунке представлена кристаллическая структура InN и GaN в структурах сфалерита и вюрцита.

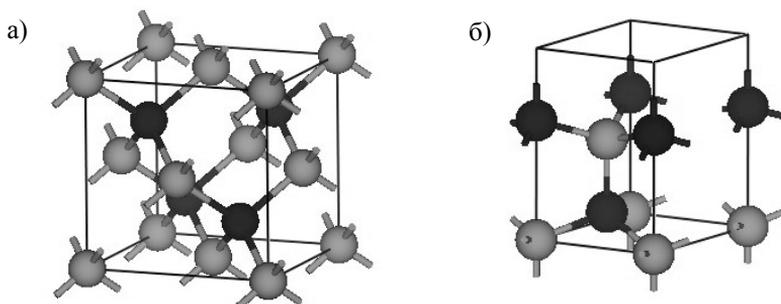


Рис. 3.9. InN и GaN в двух кристаллических решетках:
а) сфалерит; б) вюрцит

Полученные величины периодов решетки и ширин запрещенной зоны в сравнении с экспериментальными значениями приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Рассчитанные значения периода решетки и ширины запрещенной зоны для InN и GaN

Структура	Источники данных	Период решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, эВ
GaN вюрцит	Теория (LDA)	3,15; c/a=1,63	2,02
	Теория (LDA+U)	3,05; c/a=1,63	3,45
	Эксперимент	3,19; c/a=1,63 [59]	3,5 [56]
GaN сфалерит	Теория	4,46	2,0
	Эксперимент	4,51 [56]	3,3 [56]
InN вюрцит	Теория (LDA)	3,50; c/a=1,62	0,3
	Теория (LDA+U)	3,40; c/a=1,61	0,79
	Эксперимент	3,54; c/a=1,61	1,9 [56]; 0,65–0,7 [52]
InN сфалерит	Теория	4,94	0,4
	Эксперимент	4,98 [56]	1,9–2,0 [56], 1,4±0,2 [58]

Результаты экспериментальных данных, представленных в табл. 3.6, взяты из [52, 56, 58, 59].

Для всех структур получено хорошее согласие между рассчитанными периодами решеток и экспериментом. Таким образом, выбранный метод позволяет верно моделировать кристаллическую структуру исследуемых соединений. Полученные плотности электронных состояний (ПЭС) для всех рассматриваемых структур приведены на рис. 3.10 и 3.11. Нуль по шкале энергии соответствует верхней границе валентной зоны. Структуры рассчитанных ПЭС находятся в согласии с результатами первопринципных расчетов электронных свойств GaN и InN другими методами: полнопотенциальными методами линейных маффин-тин-орбиталей (ЛМТО) [57] и линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [58].

На рис. 3.10 и рис. 3.11 представлены рассчитанные с помощью квантово-механического расчета (VASp) значения электронной плотности для GaN и InN соответственно.

Следует отметить, что ширины запрещенной зоны во всех случаях оказались заниженными в сравнении с экспериментальными значениями, что вообще характерно для теоретических расчетов в рамках теории функционала плотности. По этой причине для корректного воспроизведения электронной структуры требуется коррекция потенциалов взаимодействия. Поэтому были проведены расчеты электронной структуры InN и GaN в решетке вюрцита в рамках приближения LDA+U, результаты которых приведены в табл. 3.6. Из нее видно, что использование этого приближения позволяет значительно улучшить воспроизведение электронной структуры, но при этом приводит к занижению величины равновесного параметра решетки для рассматриваемых полупроводниковых структур. Так, для InN была получена ширина запрещенной зоны 0,79 эВ, а для GaN 3,45 эВ, эти величины близки к экспериментально определенным значениям. Таким образом, приближение ЛЭП следует использовать для расчетов, в которых необходимо исследовать атомную структуру указанных полупроводников, а приближение LDA+U – для расчетов, в которых необходимо исследовать их электронную структуру.

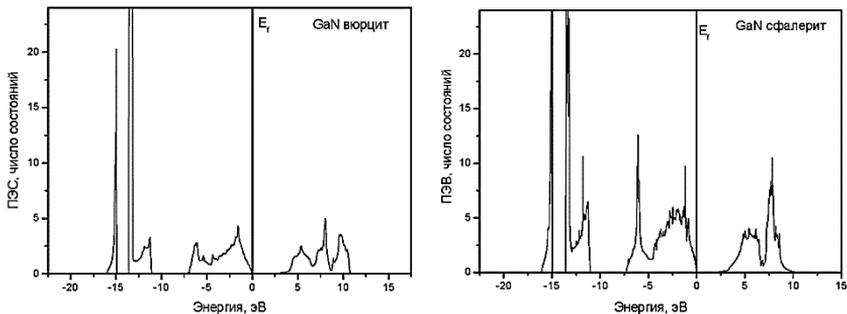


Рис. 3.10. Рассчитанные значения электронной плотности для GaN

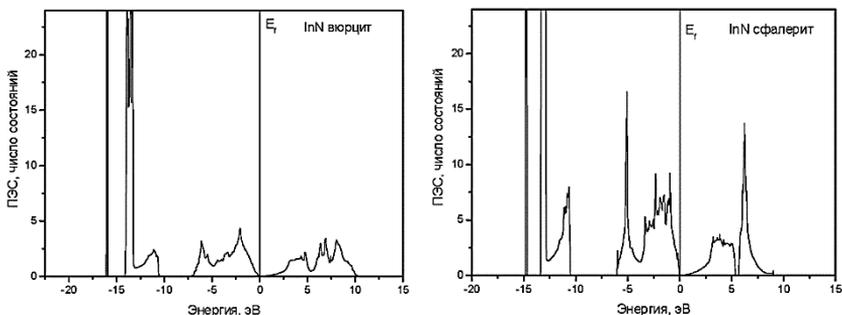


Рис. 3.11. Рассчитанные значения электронной плотности для InN

Следующим этапом было моделирование структуры интерфейса InN(0001)-In/Si(111). При этом InN рассматривался в более стабильной структуре вюрцита со структурными параметрами, полученными методом LDA (табл. 3.7). Параметр решетки кремния, рассчитанный в рамках этого метода, оказался равным $5,40 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $5,43 \text{ \AA}$ [11]. Для моделирования интерфейса в статье [60] использовалась периодическая суперячейка размерностью $1 \times 1 \times 21$, состоявшая из 10 атомных слоев кремния и 11 атомных слоев InN. Были рассчитаны энергии адгезии для двух случаев: когда атом индия располагался в междоузлии над поверхностью кремния (111) и когда атом индия располагался над поверхностным атомом кремния. Полученные значения составили $1,68 \text{ Дж/м}^2$ и

1.61 Дж/м² соответственно. Таким образом, более предпочтительным является первый вариант расположения атомов, когда атом индия располагается в междоузлии над атомом кремния из подповерхностного слоя.

Таблица 3.7

Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (эВ) для InN и GaN в зависимости от величины упругих напряжений

Структура	-2%	-1%	0% равновесное значение	+1%	+2%
InN	0,93	0,85	0,79	0,69	0,56
GaN	3,73	3,57	3,45	3,27	3,08

Поскольку период решетки кремния в плоскости (111) (3,82 Å) значительно шире периодов решетки InN (3,15 Å) и GaN (3,50 Å), при формировании интерфейса возможно возникновение упругих деформаций в структурах полупроводников, которые могут приводить к изменению их электронных свойств и, в частности, к изменению ширины запрещенной зоны. Поэтому было проведено исследование влияния упругих деформаций на электронную структуру InN и GaN в структуре вюрцита. Параметр а решеток InN и GaN изменялся в пределах от -2% до +2%, при этом параметр с оставался без изменения. Для полученных структур были рассчитаны ширины запрещенной зоны, представленные в табл. 3.7. Полученные результаты демонстрируют, что небольшое изменение параметра решетки может приводить к значительному изменению ширины запрещенной зоны полупроводника, причем сжатие приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, а растяжение – к уменьшению. Так, сжатие решеток InN и GaN на 2% привело к увеличению ширины запрещенной зоны на 17% и 8% соответственно, а растяжение решеток InN и GaN на 2% привело к сужению запрещенной зоны на 29% и 13% соответственно.

Проведенные в рамках теории функционала электронной плотности первопринципные расчеты показали сильную зависи-

мость величины ширины запрещенной зоны таких полупроводников как InN и GaN от параметра решетки этих структур. Сжатие решетки приводит к уширению запрещенной зоны, а сжатие решетки – к сужению. Кроме того, в работе с помощью первопринципного моделирования была рассчитана структура интерфейса InN(0001)-In/Si(111), рис. 3.12.

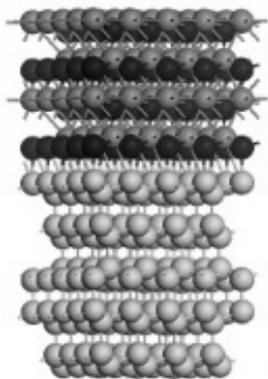


Рис. 3.12
Интерфейс In/Si

Далее проводилось исследование влияния дефектов внедрения на энергию адгезии на интерфейсе InN/Si. С этой целью проводилось моделирование зонной структуры гетероперехода (контакта двух различных полупроводниковых структур) в зависимости от атомистической структуры интерфейса с учетом структурных дефектов. Были также проведены теоретические расчеты величины энергии адгезии монокристаллических пленок InN и GaN на подложке кремния. Расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала

плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов для описания межатомного взаимодействия. Для теоретического моделирования адгезии пленок GaN и InN на поверхности кремния была проведена серия расчетов полных энергий когерентных интерфейсов N-полярных нитридов на кремнии: InN(0001)/Si(111) и GaN(0001)/Si(111). Структуры в расчетах различались типом прерывания поверхности нитрида, граничащей с кремниевой подложкой – азотной или металлической, а также взаимным расположением поверхностных атомов подложки Si(111) и пленки InN(0001) или GaN(0001). Энергия адгезии рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{ад}} = E(\text{InN/Si}) - E(\text{Si}) - E(\text{InN}), \quad (3.1)$$

где $E(\text{InN/Si})$ – полная энергия интерфейса InN(0001)/Si(111), $E(\text{Si})$ – полная энергия кремниевой подложки, $E(\text{InN})$ – полная

энергия пленки нитрида индия. Для обоих соединений (GaN и InN) наиболее сильная связь между подложкой и пленкой характерна для структуры, в которой поверхность пленки полупроводника прерывается атомом азота, располагающимся непосредственно над поверхностным атомом кремния. Рассчитанные энергии адгезии для GaN и InN равны $-2,58 \text{ Дж/м}^2$ и $-2,55 \text{ Дж/м}^2$ соответственно. При этом рассчитанная длина связи азот–кремний составляет $1,81 \text{ \AA}$ в системе InN/Si и $1,80 \text{ \AA}$ в системе GaN/Si.

Структуры InN(GaN) на подложке кремния, свойства которых рассчитывались с использованием предсказательного компьютерного моделирования, затем были получены в лабораторных условиях. В связи с тем, что экспериментально выращенные структуры демонстрируют значительную концентрацию примесей, особую важность представляет теоретическое исследование влияния примесных атомов на адгезию пленки и подложки. В связи с этим были проведены расчеты влияния интерфейсов одиночных атомов возможных примесей (кислород, углерод) на энергию адгезии.

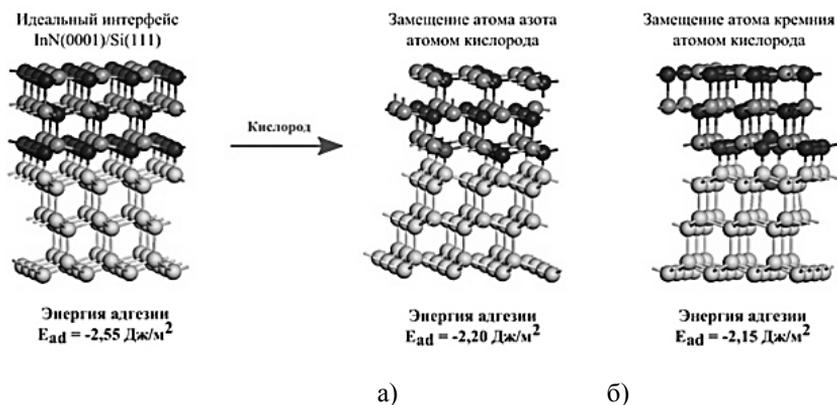


Рис. 3.13. Схематическое изображение интерфейса InN(0001)/Si(111):

- а) атом кислорода замещает атом азота;
- б) атом кислорода замещает атом кремния.

Светло-серым цветом обозначены атомы кремния, серым – индия, черным – азота, темно-серым – атомы кислорода

Для оценки влияния одиночного атома кислорода на адгезию интерфейса InN/Si была использована суперячейка большего размера – 3×3 в плоскости XY. Проведившиеся ранее расчеты из первых принципов продемонстрировали, что кислород в кристаллической структуре InN замещает атом азота. Поэтому в наших расчетах один атом кислорода замещал атом азота на границе раздела (рис. 3.13). При этом была получена величина энергии адгезии $-2,20 \text{ Дж/м}^{-2}$. Кроме того, была рассмотрена ситуация, когда атом кислорода замещал атом кремния на границе раздела (рис. 3.13). Полученная энергия адгезии оказалась равной $-2,15 \text{ Дж/м}^{-2}$. Таким образом, наличие кислорода в структуре InN ухудшает связь выращенной пленки с кремниевой подложкой. В частности, было показано, что в результате замещения одного атома азота или одного атома кремния на границе раздела InN/Si атомом кислорода рассчитанные энергии адгезии становятся равными $-2,20 \text{ Дж/м}^{-2}$ и $-2,15 \text{ Дж/м}^{-2}$ соответственно. Полученный результат означает, что наличие кислорода ухудшает связь пленки InN с кремниевой подложкой. Теоретические данные хорошо согласуются с результатами экспериментов по выращиванию данных структур [60]. Таким образом, проведенное теоретическое исследование продемонстрировало возможность с помощью суперкомпьютерных вычислений оценивать не только атомно-кристаллическую структуру и электронные свойства полупроводниковых наноструктур, но и изучать влияние примесных дефектов на величину энергии адгезии полупроводниковых пленок на подложке кремния. Полученный теоретический результат может быть использован на практике при выращивании стабильных N-полярных нитридов на кремнии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Издательство Наука, 1947. 143 с.
2. Абгарян К.К., Хачатуров В.Р. Компьютерное моделирование устойчивых структур кристаллических материалов // Журн. Вычисл. матем. и матем. физ. 2009. Т. 49. № 8. С. 1517–1530.
3. Gonis A. Theoretical materials science (2000).
4. Kohn W., L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A (1965), p. 1133–1138.
5. Molin P.N. Solid State Storage of Hydrogen in Magnesium Alanate – a Density Functional Study, Department of Physics University of Oslo (2005).
6. Lesard R. Introduction to Computational Materials Science. Fundamentals to Applications // Cambridge University Press. 2013. С. 414. ISBN: 978-0-521-84587-8 Handback.
7. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию // Издательство московского университета, 1954 г. 496 с.
8. Hahn T. International Tables for Crystallography. Vol. A. // Springer, 2005 – 911 с.
9. Галлиулин Р.В., Хачатуров В.Р. Алгоритм определения кристаллических структур с данной химической формулой // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. С. 32–89.
10. Абгарян К.К., Бакаев А.В., Зданьски. Определение метрических параметров элементарной ячейки при заданных позициях Уайкова // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. С. 90–93.
11. Власов А.В. Программный модуль расчета множества всех кристаллографических структур по заданной химической формуле // Препринт. Вып. 2. М.: ВЦ РАН, 1997. С. 33–41.

12. Галиулин Р.В. Системы Делоне в Римановом пространстве как дискретные математические модели вещества // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. С. 42–103.

13. Шаскольская М.П. Кристаллография Издательство: М.: Высшая школа. 1984. 376 с.

14. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур // МГУ, 1986 г.

15. Хачатуров В.Р. Методы математического моделирования композиционных объектов // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 2007 г. С. 6–37.

16. Словохотов Ю.Л. Материалы по курсу кристаллохимии // Ч. 2. Баку, 2012.

17. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия // Изд-во МГУ, 1987 г. 275 с.

18. Kirkpatrick S., Gelatt Jr C.D., Vecchi M.P. (1983). «Optimization by Simulated Annealing». Science. **220** (4598): 671–680.

19. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.

20. Соболев И.М. Метод Монте-Карло. – М.: Наука, 1978. ISBN: 200001685233, 64 с.

21. Ballentine L.E. and Hammerberg J.E: Can. J. Phys.**62**, 692 (1984).

22. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела // Т. 1. М.: Мир, 1979. 399 с.

23. Хачатуров В.Р., Абгарян К.К., Бакаев А.В., Галлиулин Р.В., Кабанович В.И. Перебор всех возможных кристаллических структур для заданной химической формулы и симметрии на примере перовскита // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1997 г. С. 6–22.

24. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.

25. Blöchl P. «Projector augmented-wave method». *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994).
26. Kresse G., Furthmüller J. «Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set». *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
27. Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барг У., Лэнг Н. Теория неоднородного электронного газа // М.: Мир (1987).
28. Fermi E. «Un metodo statistico per la determinazione di alcune Proprietà dell'atome». *Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **6**, 602 (1927).
29. Hohenberg P., W.Kohn. «Inhomogeneous electron gas». *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
30. Kohn W. «Electronic structure of matter (Nobel lecture)». *Rev.Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
31. Jones R.O., Gunnarsson O. «Density-functional formalism: Sources of error in local- density approximations». *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 107 (1985).
32. Ceperley D.M., B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
33. Fuchs M., M. Scheffler. *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly – atomic systems using density – functional theory*, *Comp. Phys. Commun*, **119**, (1999), p. 67–98.
34. Perdew J.P., J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, **46**, (1992), p. 6671–6687.
35. Perdew J.P., K. Burke, Y. Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B*, **54**, (1996), p. 16533–16539.
36. Perdew J.P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, (1985), p. 1665–1668.
37. Soler J.M., E.Artacho, J.D. Gale, A. Garsia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14, P. 2745–2779.

38. Hafner J., G. Kresse, A. Eichler, R. Lorentz, R. Hirschl, M. Marsman. Vasp workshop. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-rkshop/slides/documentation.htm>.

39. Кацнельсон А.А., В.С. Степанюк, О.Ф. Фарберович, А. Сас. *Электронная теория конденсированных сред*. М.: Изд-во МГУ, (1990).

40. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир (1985).

41. Hamann O., M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett., **43**, 1494 (1979).

42. Vanderbilt D. «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism». Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

43. Blöchl P., C. Först, J. Schimpl. The projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions // Bulletin of Materials Science 26 (1), 33–41, 2003.

44. Perdew P., K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77 (1996), p. 3865–3868.

45. Feynman R.P. «Forces in molecules». Phys. Rev. **56**, 340 (1939).

46. Murnaghan F.D. Proc. Nat. Acad. Sci. 30, 244 (1944).

47. Шанина Б.Д., Н.Н. Григорьев, А.И. Климовская, Т.Л. Каминс. Электронная структура и энергии межатомных связей в TiSi_2 с кристаллической структурой c49 // Физика твердого тела, 2007, т. 49, вып. 1, с. 37–42.

48. Абгарян К.К., Бажанов Д.И. Применение методов компьютерного моделирования для определения кристаллической структуры и электронных свойств GaAs, GaP, $\text{GaAs}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{GaAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ (F43m) // Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 2009 г. С. 18–32.

49. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1997.

50. Абгарян К.К., Бажанов Д.И., Холмоева А.А. Прогнозирование плотности электронных состояний некоторых перовскитоподобных структур на примере CaTiO_3 // Вестник Московского авиационного института 2009 г., Т. 16, № 6. С. 199–203.

51. Абгарян К.К., Бажанов Д.И., Михеев С.Ю., Мутигуллин И.В., Рыжов Ю.А. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование кристаллического строения и электронных свойств нанопленок InN/Si, GaN/Si // Известия Российской академии наук. Серия физическая. Т. 76(6). 2012. С. 696–698 Из-во: Наука. ISSN 0367-6765.
52. Давыдов В.Ю., Ключихин А.А. // Физика и техника полупроводников 2004. Т. 38 С. 897–936.
53. Абгарян К.К., Бажанов Д.И., Мутигуллин И.В. Применение высокопроизводительных вычислений для исследования электронных и структурных свойств тонких пленок InN и GaN на подложке кремния (111) // Вестник Московского авиационного института, 2010 г. Т. 19, № 6, С. 163–166.
54. Anisimov V.I., F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein // J. Phys.: Condens. Matter 1997. V.9. P.767.
55. Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B 13, (1976), p. 5188–5192.
56. Perdew J.P., M. Levy. Phys. Rev. Let. 51 (1983). 1884.
57. Lawniczak-Jablonska K., T. Suski, I. Gorczyca et al // Phys. Rev. B 2000. V. 61. P. 16623.
58. L.E. Ramos, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro et. al. // Phys. Rev. B 2001. V.63. 165210.
59. Kasap S., Capper P. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. New York: Springer, 2007. 1406 p.
60. Абгарян К.К., Мутигуллин И.В. Суперкомпьютерное моделирование многослойных полупроводниковых наноструктур. Изд-во Московского университета, альманах «Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности». 2012 г. С. 211–218. ISSN 2305-0349

Abgaryan, Karine. Karlenovna.

Computational algorithms in problems of mathematical modeling of stable structures of crystalline materials: tutorial / K. K. Abgaryan. – Moscow: MAKSPress, 2017. – 100 p.

ISBN978-5-317-05706-0

In the manual, stationary mathematical models used in solid state physics to calculate the stable structures of crystalline materials and their properties are considered. The main provisions of the quantum mechanical model and the model of ion-atomic radii are presented. The main attention is paid to the construction on their basis of effective computational algorithms.

The presented computational methods and means of mathematical modeling can be used in solving urgent problems of one of the most important areas of modern science-the creation of new materials with specified properties.

The manual is intended for graduate, post-graduate students of technical universities, researchers specializing in applied mathematics, computational methods and structural materials science.

Keywords: numerical methods and algorithms, mathematical modeling, optimization, electron density, computational algorithms.

Учебное издание

АБГАРЯН Каринэ Карленовна
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ В ЗАДАЧАХ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
УСТОЙЧИВЫХ СТРУКТУР
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Подготовка оригинал-макета:
Издательство «МАКС Пресс»
Главный редактор: *Е. М. Бугачева*
Компьютерная верстка: *Н. С. Давыдова*
Обложка: *М. А. Еронина*

Подписано в печать 22.11.2017 г.
Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 6,25. Тираж 500 экз. Заказ 283.

Издательство ООО «МАКС Пресс».
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 527 к.
Тел. 8(495)939-3890/91. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в ППП «Типография «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., 6
Заказ №