

ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУР И СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, neremin@mail.ru*

Со времени оформления себя в качестве науки в 20-е годы XX века кристаллохимия стала вырабатывать собственные методы предвидения и предсказания кристаллических структур. Современные методы предсказания кристаллических структур можно достаточно условно разделить на три группы: а) начальное предсказание геометрической схемы структуры, б) её уточнение на основании некоторых эмпирических критериев, в) моделирование строения и свойств кристалла путем нахождения минимума структурной энергии кристаллического ансамбля. Эта задача решается точно квантово-химически и приближенно – с помощью кристаллохимических атомистических полуэмпирических методов моделирования. На сегодняшний день использование атомистических полуэмпирических подходов способно принести успех там, где квантовохимические методы пока не в состоянии решить задачу поиска устойчивой атомной конфигурации. Это связано с тем, что метод межатомных потенциалов, ориентируясь на понятийный аппарат кристаллохимии, не требует рассмотрения внутриатомных взаимодействий, а ограничивается лишь межатомными, что сразу существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума структурной энергии системы (хотя также требует применения достаточно мощной вычислительной техники). В связи с этим он стал быстро развиваться только в последние 30–35 лет, хотя органическая кристаллохимия уже достаточно давно создала методику парных потенциалов, которые действуют между молекулами [Китайгородский, 1971].

Условие энергетического минимума в методе полуэмпирического атомистического моделирования достигается нахождением минимального значения статической составляющей E_{cstat} энергии межатомного взаимодействия:

$$E_{cstat} = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} \varphi_{ijk} + \dots, \quad (1)$$

где φ_{ij} – парные, φ_{ijk} – трехчастичные потенциалы межатомного взаимодействия; и так далее. Таким образом, взаимодействие между атомами в кристаллах не ограничивается только ближайшими соседями, а распространяется на гораздо более далекие расстояния, захватывающими, строго говоря, весь кристалл целиком. Наиболее устойчивой является структура, обладающая наименьшей энергией Гиббса при заданных P и T , поэтому фаза с минимальным рассчитанным статическим значением E_{cstat} может считаться наиболее стабильной лишь в первом приближении. Тем не менее, рассчитываемое минимальное значение E_{cstat} может быть сопоставлено с различными экспериментальными оценками энергии сцепления в кристалле (энергией решетки U для ионных кристаллов, энергией атомизации для ковалентных и металлических кристаллов и т.д.). Проблемы корректного сопоставления этих величин неоднократно изучались авторами, см., например, [Urusov, Eremin, 1995; Урусов и др., 1999].

Первым этапом для проведения расчетов является определение энергетических правил взаимодействия атомов и ионов друг с другом. Проблема выбора межатомных потенциалов является одной из центральных в компьютерном моделировании структуры и свойств неорганических кристаллов. В отличие от органических кристаллов для них характерны существенные величины зарядов атомов (ионов), приближающиеся для

ряда соединений к своим формальным валентностям. Поэтому, одним из основных вкладов в выражение (1) будет являться кулоновское взаимодействие заряженных частиц. По мере сближения ионов их электронные оболочки как следствие принципа Паули начинают отталкиваться друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере уменьшения межатомного расстояния. Поэтому в уравнение (1) в обязательном порядке включаются короткодействующие потенциалы отталкивания между сближающимися ионами. Из известных в настоящее время нескольких десятков разнообразных парных потенциалов [Gale, Rohl, 2003] чаще всего используют потенциалы в форме Букингема либо Леннард-Джонса, так как считается, что наиболее точно отталкивание между ионами описывается обратно-степенной либо экспоненциальной зависимостью. Для более корректного описания существенно-ковалентного взаимодействия в области равновесных расстояний часто используют гармонический потенциал, потенциал Морзе, либо их сочетание. Отметим, что кулоновские и парные взаимодействия используют представления о сферически-симметричном ионе, тогда как в реальности ионы представляют собой более сложные пространственные зарядовые распределения. В связи с этим, в уравнения межатомных потенциалов вводятся дополнительные члены, описывающие дисперсионные силы, либо используют так называемую «оболочечную» модель атома. В ряде случаев сумма таких парных взаимодействий в кристалле с достаточной точностью определяют $E_{стат}$, однако чаще всего приходится учитывать вклады больших порядков. Так, при структурном моделировании силикатов, карбонатов и других групп минералов с устойчивыми атомными группировками, особенно необходимо учесть взаимное отталкивание валентных электронов на связях, что достигается введением трех- и четырехчастичных энергетических вкладов.

Знание оптимального набора межатомных потенциалов позволяет корректно описать все свойства кристалла, функционально связанные с ними, такие как равновесная геометрия моделируемой структуры, ее энергия сцепления, фононный спектр, механические, электрические и многие другие. Ряд из этих свойств не всегда может быть измерен экспериментально, что повышает роль метода для решения широкого круга задач физики, химии и структурной минералогии. Проблема нахождения оптимального набора параметров потенциалов, включая выбор величин зарядов на атомах, определение границ применимости наборов потенциалов неоднократно изучалась авторами, см., например [Урусов, Еремин, 2004]

В предлагаемом докладе проводится обзор возможностей метода, как при использовании чисто ионной модели, так и частично-ковалентной, так как опыт многочисленных исследователей наглядно показывает, что использование в структурном моделировании даже в качестве начальных величин интегральных зарядов ионов Z_i , Z_j не всегда оправдано. В качестве примеров таких расчетов использованы как идеальные кристаллические структуры минералов различных классов (силикаты, оксиды, фосфаты, галоиды, купраты), так и кристаллические структуры с дефектами (как изолированными, так и протяженными, вплоть до образования твердых растворов замещения). Обсуждается вклад авторов в развитие и усовершенствование метода атомистического моделирования применительно к реальным минеральным системам.

Отметим, что параллельно с самим методом атомистического моделирования активно развивались и компьютерные программы, обеспечивающие расчеты с его использованием. В докладе проводится анализ особенностей современных программ структурного моделирования, таких как GULP различных версий, MARVIN, METADISE и ряд других.

Работа получила финансирование фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-1880.2008.5).

Литература

Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.

Урусов В. С., Оганов А. Р., Еремин Н. Н. Моделирование структуры и свойств оксидных кристаллов методом минимизации энергии атомизации // Кристаллография, 1999. Вып. 44. № 3. С. 396–405.

Урусов В. С., Еремин Н. Н. Компьютерное моделирование структур и свойств минералов с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия // Вестник МГУ, сер. Геология, 2004. № 5. С. 37–44.

Gale J. D. and Rohl A. L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Molecular Simulation. 2003. Vol. 29 (5). P. 291–341.

Urusov V. S., Eremin N. N. Energy minimum criteria in modeling structures and properties of minerals // Phys. Chem. Minerals, 1995. V. 22. P. 151–158.