

1 Плотная упаковка

1.1 Общие сведения

Позиции атомов обычно задаются в координатах решётки, относительно её базисных векторов. Таким образом координаты атомов либо лежат в полуинтервале $[0, 1)$, либо могут быть возвращены в него переносом на некоторое целое число периодов. На рисунках 1 и 2 изображён один набор атомов в пространстве решётки и мировом пространстве с периодическими образами. Использовать размеры атомов в пространстве решётки не удобно из-за того что атомы превращаются из сфер в эллипсы.

Рис. 1: Позиции центров атомов в координатах решётки

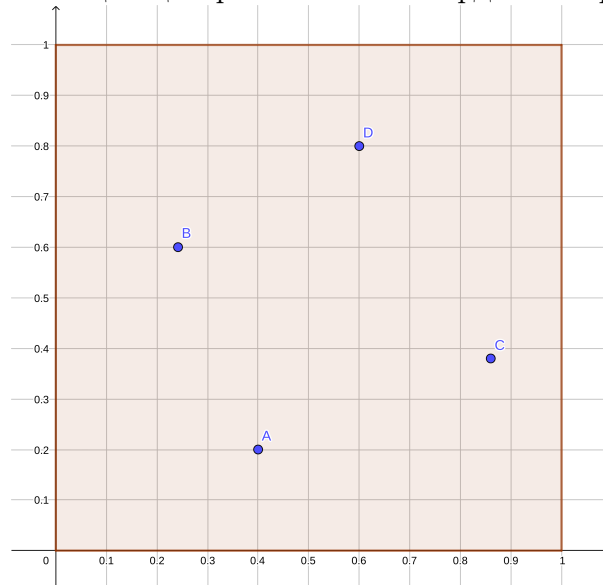
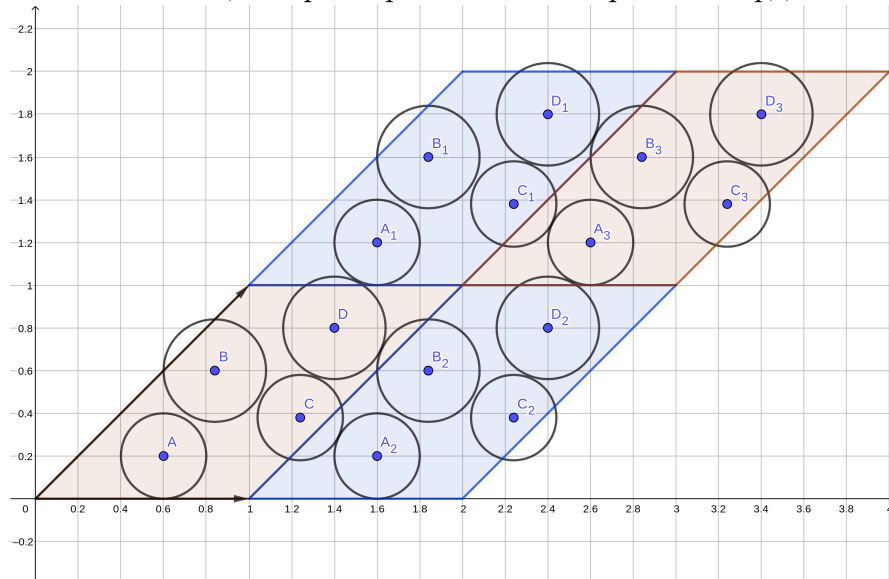


Рис. 2: Позиции и размеры атомов в мировых координатах



Рассмотрим пример перехода от координат решётки к мировым координатам. Базисные вектора имеют длины 1 и $\sqrt{2}$, а угол между ними равен 45° . Оперировать позициями атомов довольно удобно с помощью методов линейной алгебры, поэтому представим этот набор базисных

векторов в виде матрицы, а переход от координат решётки к координатам реального мира будет осуществляться применением этой матрицы к интересующему вектору.

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$B \cdot \begin{pmatrix} 0.4 \\ 0.2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 0.2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

В случае необходимости обратный переход может быть произведён аналогично.

В наиболее общем случае задача поиска наиболее плотной упаковки атомов в ячейке может быть записана в виде задачи математической оптимизации с ограничениями.

$$\begin{aligned} & \underset{u,v}{\operatorname{argmin}} V(u) \\ & \text{s.t.: } d_{ij}(u, v) \geq r_i + r_j \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь u — набор параметров ячейки, которые в общем случае включают в себя шесть значений (a, b, c) — длины базисных векторов и α, β, γ — углы между базисными векторами, эти параметры влияют как на объём ячейки, так и на позиции атомов в мировых координатах. v — набор параметров которые относятся к степеням свободы атомов в неточечных позициях Уайкова, эти параметры влияют только на позиции атомов в мировых координатах. $V(u)$ — объём элементарной ячейки. $d_{ij}(u, v)$ — расстояние между атомами i и j . r_i — радиус i -го атома.

Задача является обычной задачей математической оптимизации с ограничениями типа неравенств. Записав её в таком виде далее можно применять произвольные методы оптимизации общего назначения для её решения.

В рамках лабораторных работ задача будет существенно ограничена. Материал будет иметь кубическую структуру элементарной ячейки. Среди всех атомов в элементарной ячейке будет только один подвижный атом с одной степенью свободы. Такую задачу можно записать следующим образом.

$$\begin{aligned} & \underset{a,t}{\operatorname{argmin}} a^3 \\ & \text{s.t.: } a \cdot d_{ij}(t) \geq r_i + r_j \end{aligned} \quad (4)$$

Расчёт расстояний между атомами следует производить в рамках соглашения о ближайшем образе. Расстоянием между атомами следует считать кратчайшее расстояние между всеми парами образов атомов. Для кубической ячейки вычисление такого расстояния можно произвести по следующему правилу. Для начала считаем расстояния между самими атомами по каждой из координат и получаем величины dx' , dy' и dz' . Далее по каждой координате выбираем кратчайшее расстояние между периодическими образами атомов следующим образом:

- Если $du' \in [-0.5, 0.5)$, то $du = du'$
- Если $du' \in [-1, -0.5)$, то $du = du' + 1$
- Если $du' \in [0.5, 1)$, то $du = du' - 1$

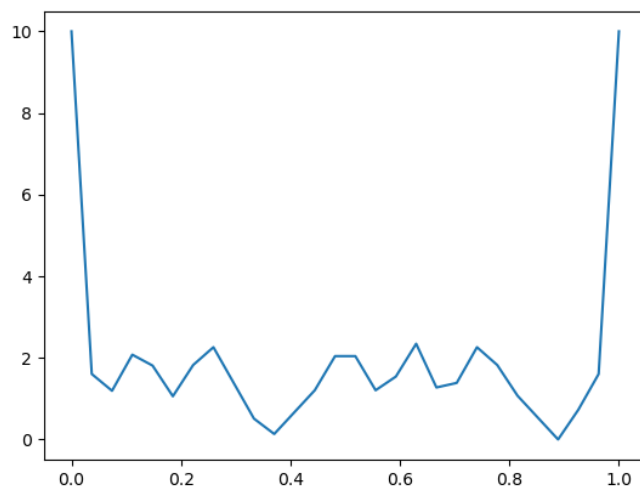
После получения истинных по координатам расстояний полное расстояние считается как обычное евклидово расстояние.

Важно отметить что подобный подход может не работать в случае непрямоугольных элементарных ячеек.

1.2 Метод оптимизации

Как было сказано ранее задача может быть записана в общем виде и решена с применением произвольных методов глобальной оптимизации. Проблемой является необходимость именно глобальной оптимизации, так как методов гарантированно и эффективно находящих глобальный минимум произвольной многоэкстремальной функции не существует, и даже в нашем элементарном случае штрафная функция за наложение атомов друг на друга не является унимодальной, её пример для Fe_3O_4 изображён на рисунке 3.

Рис. 3: Функция потерь в зависимости от позиции атома кислорода в минимальной элементарной ячейке Fe_3O_4



В рамках лабораторной работы для поиска оптимальной структуры можно использовать следующий алгоритм, который в данном случае гарантирует нахождение ответа с заранее заданной точностью.

Воспользуемся двумя фактами:

1. По мере увеличения размера ячейки от бесконечно малого до бесконечно большого будет существовать единственный размер ячейки точно вмещающий данную структуру, все меньшие ячейки структуру вместить не смогут, а все большие смогут.
2. Сдвиг атомов может производиться на величину их наложения друг на друга, без опасения пропуска локального минимума.

Первый факт позволяет нам использовать бинарный поиск для поиска оптимальной величины элементарной ячейки, если мы сможем составить процедуру определения достаточности размера ячейки. Второй же факт позволяет нам построить требуемую процедуру нахождения оптимального расположения атомов.

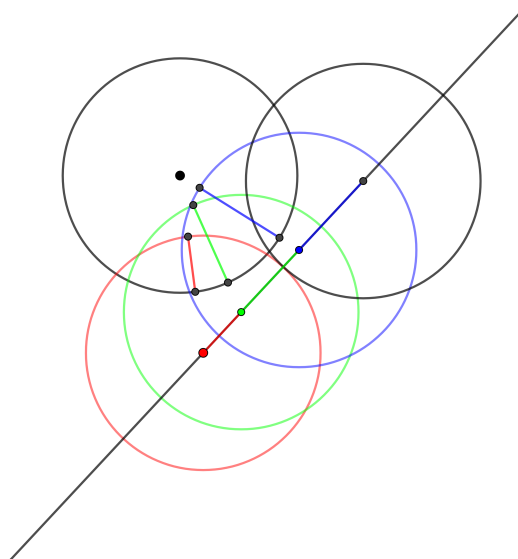
Рассмотрим алгоритм проверки достаточности размера ячейки.

1. Расположим атом в его начальной позиции Уайкова
2. Посчитаем штраф, полученный за наложение атомов
 - (а) Если штраф равен нулю, то размер ячейки признаётся допустимым и процедура завершается

- (b) В противном случае сдвинем подвижный атом на половину полученного штрафа
- i. Если параметр позиции атома превысил единицу, значит подвижный атом вышел за периодическую границу ячейки, а устойчивое положение найдено не было, размер ячейки признаётся недостаточным и процедура завершается
 - ii. В противном случае возвращаемся к шагу 2

В данном случае сдвиг производится на половину штрафа, так как две копии подвижного атома могут сдвигаться в противоположном направлении и их общий сдвиг друг относительно друга будет равен величине штрафа, ограничивающей допустимый шаг. В процессе работы такого алгоритма может оказаться так, что два атома прекратят пересекаться только в пределе на бесконечном числе шагов, поэтому для позиций атома следует использовать дискретную сетку допустимых положений, которые может занимать его центр. На рисунке 4 изображён пример перемещения атома, в примере перемещение происходит на полный штраф, начальная позиция атома изображена красным, далее идут зелёный, синий и чёрный.

Рис. 4: Перемещение атома в соответствии с алгоритмом



В рамках лабораторной работы можно как применить подобный алгоритм, так и придумать что-то своё или более общее.

1.3 Пример результата

В качестве примера рассмотрим результат оптимизации для соединения Fe_3O_4 . Данный материал имеет группу симметрий $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, атомы железа находятся в позициях Уайкова b и c с ионными радиусами 0.77\AA и 0.69\AA соответственно, а атомы кислорода находятся в позиции e с ионными радиусам 1.24\AA и имеют одну степень свободы.

Постоянная решётки $\approx 8.23\text{\AA}$, параметр свободного атома ≈ 0.359 . На рисунке 5 изображены атомы в начальных позициях Уайкова, два коричневых атома железа и красный атом кислорода. Далее на рисунке 6 изображена полная элементарная ячейка Fe_3O_4 . На рисунке 7 изображён кусочек бесконечного периодического кристалла с выделенной элементарной ячейкой.

Рис. 5: Начальные атомы Fe_3O_4 в позициях Уайкова

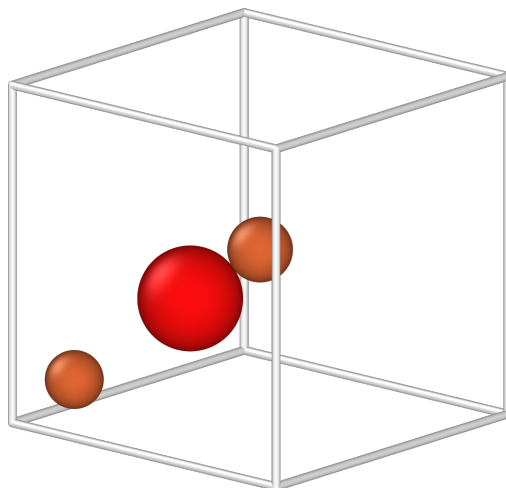


Рис. 6: Заполненная элементарная ячейка Fe_3O_4

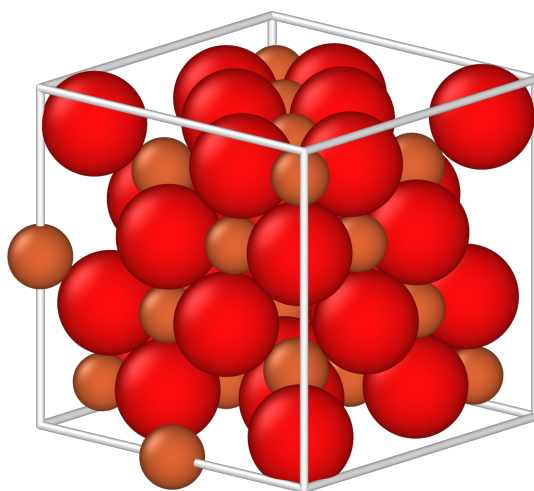
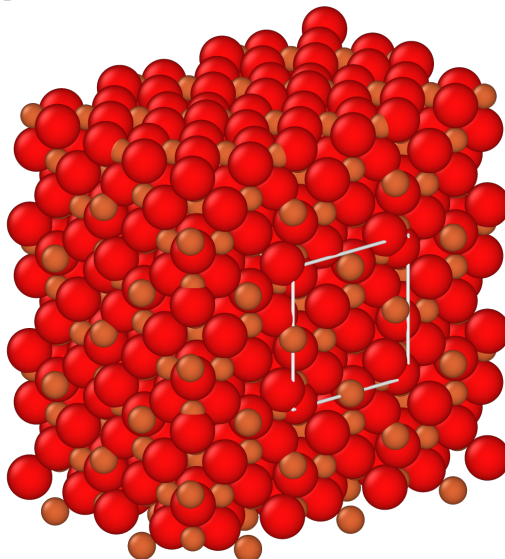


Рис. 7: Элемент кристалла Fe_3O_4 с выделенной элементарной ячейкой



1.4 Задание

В рамках лабораторной работы вам будет дан материал, его группа симметрий и позиции Уайкова атомов. Вам необходимо найти минимальную константу решётки при которой может существовать подобное соединение, позицию свободного атома и изобразить полученную кристаллическую структуру. В выборе языков программирования и методов поиска вы не ограничены, можете делать как рассказывалось на семинаре, можете применить какой-нибудь более общий метод.

Вариант	Соединение	Тип связи	Группа	Позиции атомов
1	AsCu_3S_4	Ковалентная	$P43m$	(a, As) (c, Cu) (e, S)
2	CaB_6	Ковалентная	$Pm\bar{3}m$	(a, Ca) (f, B)
3	FeAl_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Fe) (c, Al) (e, O)
4	FeCr_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Fe) (c, Cr) (e, O)
5	FeV_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Fe) (c, V) (e, O)
6	LaB_6	Ковалентная	$Pm\bar{3}m$	(a, La) (f, B)
7	MgAl_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Mg) (c, Al) (e, O)
8	MgCr_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Mg) (c, Cr) (e, O)
9	MgFe_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Mg) (c, Fe) (e, O)
10	Mn_3O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Mn) (c, Mn) (e, O)
11	NiAl_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Ni) (c, Al) (e, O)
12	NiFe_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Ni) (c, Fe) (e, O)
13	UB_{12}	Ковалентная	$Fm\bar{3}m$	(a, U) (i, B)
14	ZnAl_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Zn) (c, Al) (e, O)
15	ZnMn_2O_4	Ионная	$Fd\bar{3}m$	(b, Zn) (c, Mn) (e, O)

Номер варианта определяется номером в списке группы.