

УДК 538.913

## АВТОМАТИЗАЦИЯ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ GULP

Д. Б. Изергин<sup>а</sup>, Д. А. Захарьевич<sup>б</sup>

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>а</sup> *izergin@csu.ru*; <sup>б</sup> *dmzah@csu.ru*

В статье описывается оболочка для программы атомистического моделирования твёрдых тел GULP, включающая графический интерфейс пользователя (GUI) и среду разработки для автоматического выполнения «массовых» вычислений с использованием внешних алгоритмов. Преимущества использования оболочки демонстрируются на примерах вычислений энергетических поверхностей в пространствах составов и траектории миграции катиона в кристаллической решётке.

**Ключевые слова:** атомистическое моделирование, кристаллические структуры, фазовые диаграммы, дефекты, GULP.

Современные исследования в области физики твёрдого тела и материаловедения невозможно представить без использования сложных программных комплексов, позволяющих моделировать структуру и свойства исследуемых систем с применением различных расчётных методов. Например, при поиске кристаллических матриц для долговременного захоронения отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и радиоактивных отходов (РАО), образующихся в процессе переработки ОЯТ, необходимо оценить устойчивость этих матриц в условиях и на временных интервалах, не допускающих прямой экспериментальной проверки. С другой стороны, ряд объектов современной физики твёрдого тела (границы раздела фаз, наночастицы и т. д.) не могут быть исследованы традиционными методами структурного анализа, и для определения их строения приходится использовать расчётные методы оптимизации структур на основе экспериментально определённых свойств. Для решения таких задач разработано множество методов моделирования структуры и свойств материалов. Одним из наиболее распространённых методов для неорганических систем остаётся моделирование, в котором взаимодействие между атомами/ионами кристалла аппроксимируется классическими потенциалами, а оптимизация достигается минимизацией энергии решётки, представляемой как сумма парных или многочастичных взаимодействий атомов/ионов кристалла [1]. Несмотря на очевидную ограниченность такой модели, она до сих пор широко используется для оценочных расчётов, прежде всего благодаря невысоким вычислительным затратам, а также простоте управления параметрами модели.

Одной из наиболее мощных и популярных реализаций этого метода в виде компьютерной программы является GULP — General Utility Lattice Program [2–4].

Она объединяет множество средств, необходимых для моделирования твёрдого тела, с особым вниманием к методам статической решётки и решёточной динамики. О популярности GULP свидетельствует то, что только в 2015 году в ведущих рецензируемых изданиях опубликована 131 работа со ссылкой на эту программу [5]. Стратегия её применения предполагает совместное использование нескольких десятков методик моделирования и оптимизации с большим числом входных параметров в различных их комбинациях. Реализация программы содержит около 350 000 строк кода, совершенствуется на протяжении 16 лет, обладает высокой степенью доверия со стороны научного сообщества. С другой стороны, архитектура программы (она выполнена в виде единого исполняемого файла) и файловый ввод/вывод затрудняют проведение «массовых» (связанных с многократным выполнением встроженных в GULP вычислительных алгоритмов) исследований и анализ получающихся результатов. GULP в качестве расчётного модуля используется в ряде программных пакетов (GDIS [6], USPEX [7], Materials Studio и др.), однако проведение «массовых» вычислений с использованием GULP затруднено.

Для раскрытия потенциала, заложенного в GULP, и расширения области его применения нами разработан программный комплекс GULP-IDE, включающий в себя следующие модули:

- библиотека базовых функций, реализующая взаимодействие интерпретатора пользовательских скриптов с GULP и анализ его входных и выходных файлов, а также ряд сервисных функций, облегчающих составление скриптов и анализ их выполнения интерпретатором;
- интерпретатор скриптов, написанных на языке Lua v.5.3 (<http://www.lua.org/>);
- система протоколирования результата запусков GULP, обеспечивающая удобный инкрементальный откат к произвольной (сохранённой) стадии работы;
- визуализация данных и экспорт результата в большинство графических форматов TeeChart v.8 (<http://www.steema.com/>);
- удобный конечно-пользовательский интерфейс, обеспечивающий взаимодействие составляющих комплекс модулей, а также создание, редактирование и анализ входных и выходных данных без использования сторонних средств (рис. 1).

Конечный пользователь взаимодействует с интерфейсом комплекса в рамках концепции проекта, основными сущностями которой являются файлы:

- входных данных GULP;
- шаблонов данных (входные файлы GULP, в которых интерпретатор заменяет значения указанных параметров при выполнении пользовательского скрипта);
- пользовательских скриптов (содержат логику проводимого исследования);
- результатов вычислений (генерируются с помощью скриптов или программой GULP);
- данных для визуализации (генерируются с помощью скриптов).

Файлы, составляющие основные сущности, располагаются в отдельной папке (папке проекта) и идентифицируются программным комплексом согласно расширению в названии.

В наиболее общем случае сценарий работы с комплексом предусматривает (возможно, неоднократно) выполнение следующих этапов:

- 1) создание/редактирование файлов входных данных GULP;
- 2) на основе п. 1) создание/редактирование файлов шаблонов;
- 3) одиночные запуски GULP с целью выявления в его выходных файлах местоположения интересующих нас параметров (зависят от входных данных);

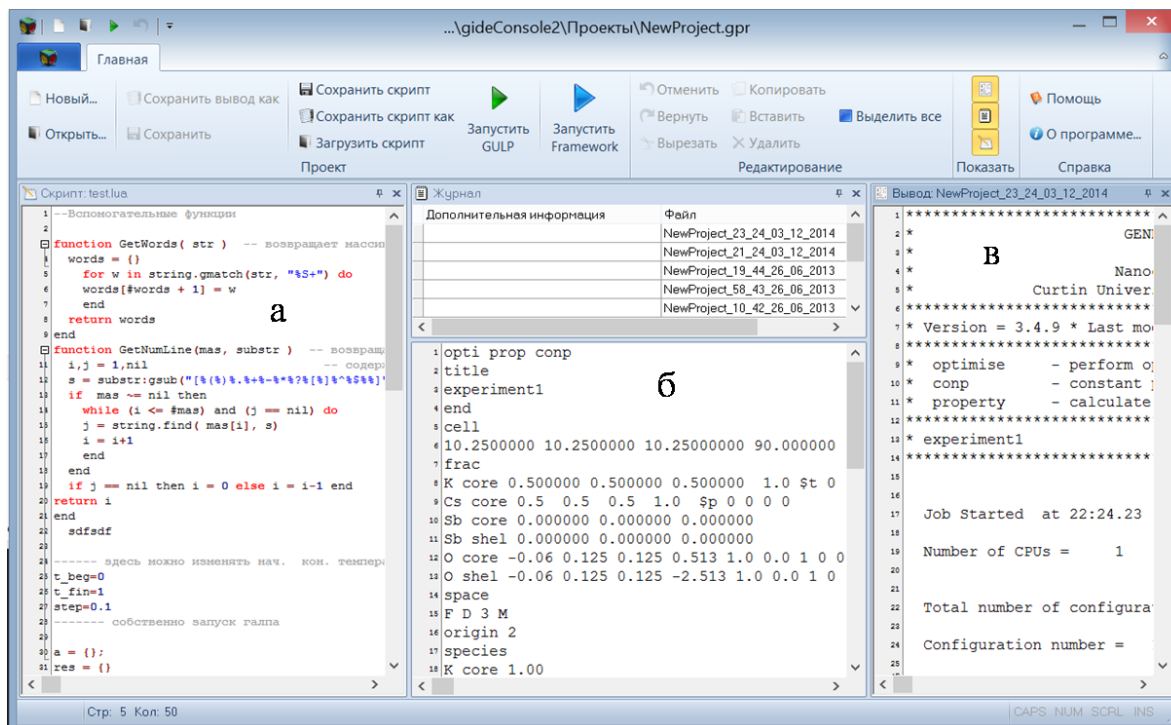


Рис. 1. Интерфейс пользователя GULP-IDE: а) область ввода и редактирования скрипта, б) область ввода и редактирования входного файла данных, в) область выходного файла

- 4) создание/редактирование файлов скриптов, содержащих логику исследования (вычислительные алгоритмы, содержащие многократные вызовы GULP для различных наборов исходных параметров, подставляемых в шаблоны, и анализ получаемых результатов с повторным использованием данных), а также формирующих выходные данные (в том числе и для визуализатора);
- 5) запуск интерпретатора и визуальный анализ результирующих данных (для графической визуализации вызывается соответствующий компонент, с помощью которого настраиваются основные параметры отображения: вид, масштаб, палитра, а также осуществляется его экспорт в файлы распространенных графических форматов).

Минимальные системные требования для работы программного комплекса: ОС MS Windows XP и выше; 20 Мб на жёстком диске; 1 Гб ОЗУ.

Разработанная оболочка была применена авторами [8] для реализации алгоритма поиска материалов для изоляции компонентов радиоактивных отходов в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Предложенная авторами технология предполагает экстракцию компонентов РАО из растворов ОЯТ в кристаллическую матрицу, которая может быть использована для иммобилизации после некоторой химико-термической обработки. В качестве материалов для реализации этого процесса авторами были выбраны смешанные оксиды сурьмы — антимонаты. Для реализации такой технологии необходимо найти системы, удовлетворяющие целому ряду требований. Экспериментальный поиск таких материалов затруднён, поскольку требует больших временных и материальных затрат, а его результаты не всегда являются надёжными. Поэтому был разработан алгоритм моделирования предлагаемого процесса для определения оптимальных составов ионообменников и способа их обработки для получения кристаллической формы для иммобилизации. Алгоритм включает в себя следующие этапы: экстракция компонентов РАО из ОЯТ, превращение и иммобилизация. Весь анализ основан на расчётах энергии

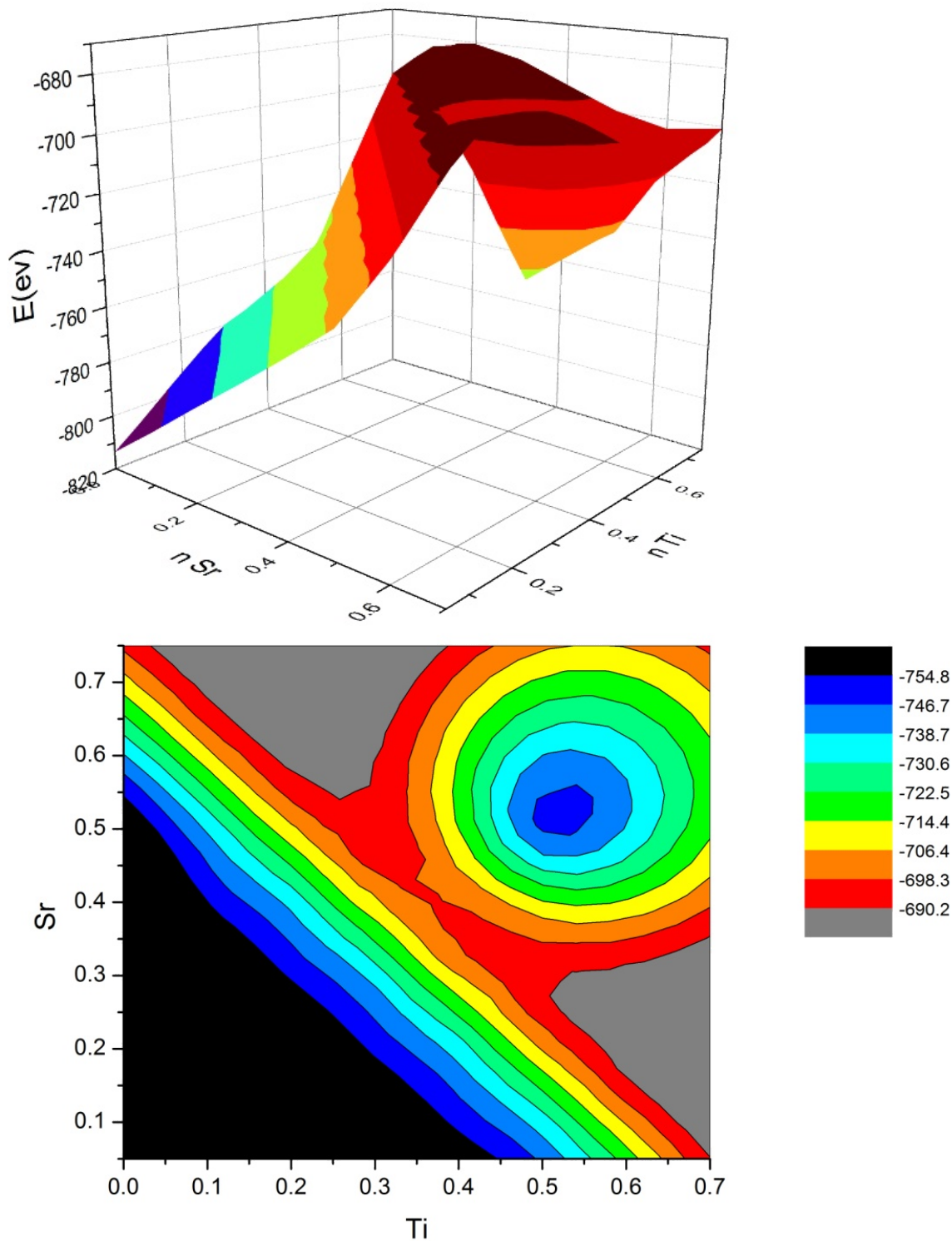


Рис. 2. Зависимость энергии пирохлорной структуры антимоната кальция от содержания титана и стронция

решётки. Для экстракции необходимо подобрать материалы, обладающие высокой избирательностью к поглощению наиболее опасных компонентов РАО — Sr, Cs, Co. Избирательность оценивается по энергии связи соединения на основе антимонатов, содержащего целевые компоненты, и сравнением этой энергии с энергией связи соединений, содержащих в составе другие компоненты раствора ОЯТ. В случае недостаточной избирательности происходит «легирование» системы введением в структуру новых элементов в каркас пирохлорной структуры антимоната. После определения состава с необходимой избирательностью к целевому компоненту РАО

анализируется его устойчивость при повышенных температурах путём сравнения энергии связи данного соединения с энергиями связи простых оксидов. При установлении неустойчивости происходит поиск легирующего компонента, обеспечивающего устойчивость при высоких температурах. На последнем этапе производится оценка устойчивости подобранных систем при высоких концентрациях точечных дефектов. В результате планируется получать технологические цепочки процесса, которые могут быть подвергнуты экспериментальной проверке.

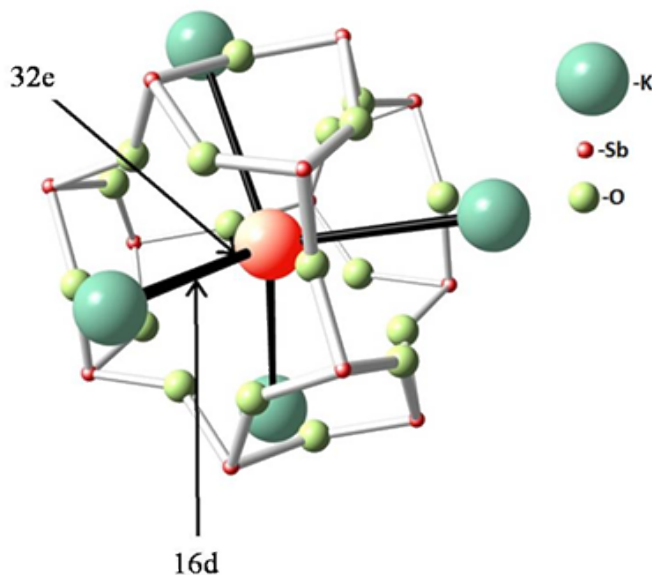


Рис. 3. Ближайшее окружение иона калия в решётке вольфрамат-антимоната, показаны предполагаемые траектории миграции иона калия (чёрные линии)

титан, как следует из представленной на рис. 2 зависимости энергии решётки титанат-антимонатов кальция-стронция от содержания титана и кальция. Эта поверхность построена по результатам расчётов, потребовавших около 200 запусков GULP, для каждого из которых было необходимо изменение входного файла. Полученный результат согласуется с известными из литературы экспериментальными данными об избирательности смешанных полисурьмяных кислот к компонентам РАО [8; 9].

В работах [10; 11] с использованием разработанной оболочки проведены расчёты энергетического рельефа для щелочного катиона в решётке вольфрамат-антимонатов со структурой пирохлора для определения траектории миграции катионов. Вольфрамат-антимонат калия  $KWSbO_6$  кристаллизуется в структуру дефектного пирохлора и обладает высокой ионной проводимостью по ионам калия при повышенных температурах [12]. При этом в отличие от чистых антимонатов одновалентных металлов со структурой пирохлора ионы калия занимают не 16d, а 8b или соседние с ними 32e-позиции пр. гр. сим.  $Fd\bar{3}m$ . Рассмотрение структурного мотива показывает, что наиболее вероятная траектория миграции ионов калия включает как 32e- так и 16d-позиции, поэтому ожидалось, что заселённость этих позиций будет увеличиваться при повышении температуры. Однако исследования с помощью высокотемпературной рентгенографии показали, что заселённость 16d-позиций практически не увеличивается с температурой, что требовало объяснений. В связи с этим для уточнения траектории миграции были проведены расчёты энергии иона калия на предполагаемой траектории и в её окрестности. Для этого траектория была представлена как последовательность точек, шаг между которыми варьировался для достижения необходимой точности энергетического профиля.

Так, были проведены расчёты по моделированию избирательности соединений на основе кристаллической полисурьмяной кислоты (ПСКК) к стронцию. Растворы ОЯТ всегда содержат ионы Ca, избирательность чистой ПСКК к которым выше, чем к ионам стронция, поэтому необходимо найти модификатор, способный повысить избирательность к стронцию относительно кальция. С помощью разработанной оболочки были проведены расчёты для ПСКК, легированной фосфором, кремнием, титаном, вольфрамом. Согласно расчётам, единственной примесью, которая приводит к повышению избирательности к стронцию, является

В каждой точке производился расчёт энергии иона калия и вакансии в ближайшей решёточной позиции калия в рамках модели Мотта — Литтлтона. Результаты этих расчётов были представлены в виде энергетической поверхности в плоскости, содержащей предполагаемую траекторию (рис. 4). Видно, что выбранная траектория, включающая 32e- и 16d-позиции, действительно является самой выгодной, а 16d-позиция является на ней седловой, чем объясняется низкая заселённость даже при высоких температурах. Кроме того, расчётная разность энергий иона калия в исходной точке траектории и в седловой точке оказалась близкой к энергии активации ионной проводимости, определённой экспериментально в [12].

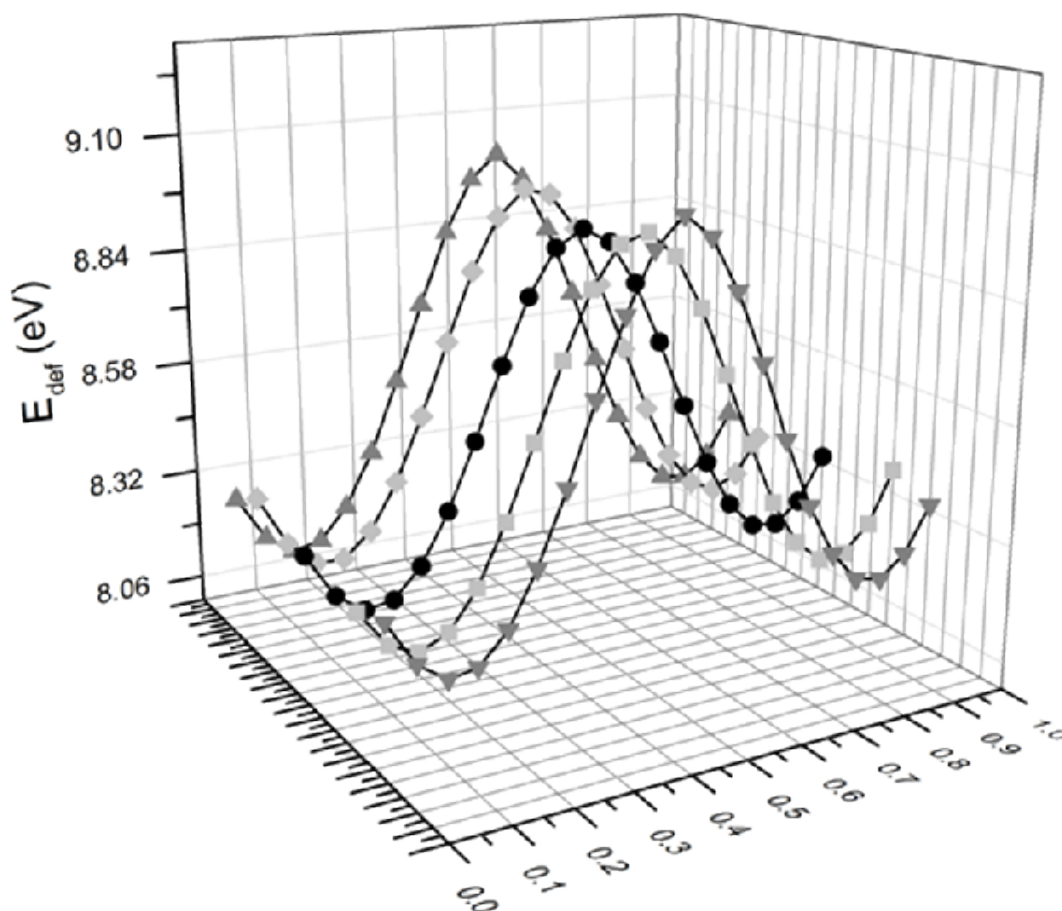


Рис. 4. Энергия иона калия вдоль показанной траектории и в её окрестности

Программная оболочка разработана в рамках выполнения работ по проекту «Разработка новых материалов для экстракции и иммобилизации компонентов радиоактивных отходов для сокращённого процесса обращения с РАО и ОЯТ», поддержанного РФФИ (грант № 13-08-01347).

## Список литературы

1. Урусов, В. С. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твёрдых растворов / В. С. Урусов, Н. Н. Ерёмин. — М. : ГЕОС, 2012. — 448 с.
2. Gale, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids / J. D. Gale // J. of the Chemical Soc. — 1997. — Vol. 93, no. 4. — P. 629–637.
3. Gale, J. D. The general utility lattice program (GULP) / J. D. Gale, A. L. Rohl // Molecular Simulation. — 2003. — Vol. 29, no. 5. — P. 291–341.

4. **Gale, J. D.** GULP: Capabilities and prospects / J. D. Gale // Zeitschrift für Kristallographie. — 2005. — Vol. 220, no. 5/6. — P. 552–554.
5. BIOVIA [Электронный ресурс]. URL: <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/references/gulp-references/gulp-references-2015.html> (дата обращения: 01.02.2016).
6. **Fleming, S.** GDIS: a visualization program for molecular and periodic systems / S. Fleming, A. Rohl // Zeitschrift für Kristallographie. — 2005. — Vol. 220, no. 5/6. — P. 580–584.
7. **Glass, C. W.** USPEX — evolutionary crystal structure prediction / C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen // Computer Physics Communications. — 2006. — Vol. 175. — P. 713–720.
8. **Захарьевич, Д. А.** Изоляция компонентов РАО в антимонатах / Д. А. Захарьевич, Ю. Н. Курылева // Вопр. радиац. безопасности. — 2015. — № 4 (47). — С. 15–23.
9. Titanium antimonates in various Ti:Sb ratios: ion exchange properties for radionuclide ions / T. Möller [et al.] // J. of Materials Chemistry. — 2003. — Vol. 13, no. 4. — P. 535–541.
10. **Захарьевич, Д. А.** Миграция ионов калия в кристаллической решётке вольфрамат-антимоната калия / Д. А. Захарьевич, В. С. Балакин // Тр. 16-го междунар. междисциплинар. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО–16. — Ростов-н-Д : СКНЦ ВШ ЮФУ, 2013. — Вып. 16. — Т. 1. — С. 121–123.
11. **Захарьевич, Д. А.** Ионная проводимость и фазовые переходы в вольфрамат-антимонатах цезия-калия / Д. А. Захарьевич, Е. И. Яковлева, Ю. Н. Курылева // Тр. 18-го междунар. междисциплинар. симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО–18. — Ростов-н-Д : СКНЦ ВШ ЮФУ, 2015. — Вып. 18. — Т. 1. — С. 145–146.
12. **Бурмистров, В. А.** Образование ионопроводящих фаз вольфрамат-антимонатов калия со структурой дефектного пирохлора / В. А. Бурмистров, Д. А. Захарьевич // Неорган. материалы. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 68–71.

*Поступила в редакцию 10.12.2015*

*После переработки 10.02.2016*

#### Сведения об авторах

**Изергин Дмитрий Борисович**, старший преподаватель кафедры вычислительной механики и информационных технологий, Челябинский государственный университет, Челябинск; e-mail: izergin@csu.ru.

**Захарьевич Дмитрий Альбертович**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики конденсированного состояния; Челябинский государственный университет, Челябинск; e-mail: dmzah@csu.ru.

*Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. 2016. Vol. 1, iss. 1. P. 118–125.*

## THE INTEGRATED ENVIRONMENT FOR SEMI-AUTOMATIC SIMULATIONS OF CRYSTALS USING GULP PROGRAM

**D. B. Izergin<sup>a</sup>, D. A. Zakharyevich<sup>b</sup>**

*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia*

<sup>a</sup>izergin@csu.ru; <sup>b</sup>dmzah@csu.ru

The article describes an integrated environment for automation of the atomistic simulation program GULP, which includes the graphical user interface (GUI) and the development

framework for automatic performing of repeating and interdependent computations using external algorithms. The performance of the environment is illustrated by the calculations of lattice energy landscapes in composition space and cation migration path in the crystal lattice.

**Keywords:** *atomistic simulation, crystal lattice, phase diagrams, defects, GULP.*

## References

1. **Urusov V.S., Eremin N.N.** *Atomisticheskoye komp'yuternoye modelirovaniye struktury i svoystv neorganicheskikh kristallov i mineralov, ikh defektov i tvyordykh rastvorov* [Atomistic computer modeling of the structure and properties of inorganic crystals and minerals, their defects and solid solutions]. Moscow, GEOS Publ., 2012, 448 p. (In Russ.).
2. **Gale J.D.** GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society*, 1997, vol. 93, no. 4, pp. 629–637.
3. **Gale J.D., Rohl A.L.** The general utility lattice program (GULP). *Molecular Simulation*, 2003, vol. 29, no. 5, pp. 291–341.
4. **Gale J.D.** GULP: Capabilities and prospects. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, vol. 220, no. 5/6, pp. 552–554.
5. BIOVIA. Available at <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/references/gulp-references/gulp-references-2015.html>, accessed 01.02.2016.
6. **Fleming S., Rohl A.** GDIS: a visualization program for molecular and periodic systems. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2005, vol. 220, no. 5/6, pp. 580–584.
7. **Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.** USPEX — evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 2006, vol. 175, pp. 713–720.
8. **Zakharyevich D.A., Kuryleva Yu.N.** Isolation of radioactive wastes components in antimonates. *Radiation Safety*, 2015, no. 1 (77), pp. 15–23. (In Russ.).
9. **Möller T., et al.** Titanium antimonates in various Ti:Sb ratios: ion exchange properties for radionuclide ions. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, vol. 13, no. 4, pp. 535–541.
10. **Zakharyevich D.A., Balakin V.S.** Migratsiya ionov kaliya v kristallicheskoj reshyotke vol'framat-antimonata kaliya [Potassium ion migration in the crystal lattice of tungstoantimonate]. *Trudy 16-go mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo simpoziuma «Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov» ODPO-16* [Proceedings of the 16th International meeting «Order, disorder and Properties of Oxides» ODPO-16]. Rostov-on-Don, SFU Publ., 2013, iss. 16, vol. 1, pp. 121–123. (In Russ.).
11. **Zakharyevich D.A., Yakovleva E.I., Kuryleva Yu.N.** Ionnaya provodimost' i fazovye perekhody v vol'framat-antimonate tseziya-kaliya [Ion conduction and phase transitions in potassium and cesium tungstoantimonates]. *Trudy 18-go mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo simpoziuma «Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov» ODPO-18* [Proceedings of the 18th International meeting «Order, disorder and Properties of Oxides» ODPO-18]. Rostov-on-Don, SFU Publ., 2015, iss. 18, vol. 1, pp. 145–146. (In Russ.).
12. **Burmistrov V.A., Zakhar'evich D.A.** Ion-conducting defect pyrochlore phases in the  $K_2O-Sb_2O_3-WO_3$  system. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, no. 1, pp. 68–71.

*Article received 10.12.2015*

*Corrections received 10.02.2016*