

**Тема работы:** Поиск кристаллических структур в системе Ta – S с применением квантовохимических расчетов и генетических алгоритмов

**Состав коллектива:** Полтарак Павел Андреевич, аспирант НГУ.

**Научное содержание работы:**

1. Постановка задачи: Опробовать методы квантовохимических расчетов термодинамических параметров и методы поиска кристаллических структур с привлечением генетических алгоритмов.

2. На данный момент в системе Ta – S известно о существовании 6 стабильных кристаллических соединений: Ta<sub>6</sub>S, Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, TaS, TaS<sub>2</sub>, TaS<sub>3</sub>-моноклинный, TaS<sub>3</sub>-ромбический. При этом кристаллическая структура известна только для 5 из них. Для ромбического трисульфида тантала данных, полученных с монокристалла, в литературе не представлено. Целью данной работы было проверить применимость поиска новых фаз в рассматриваемой системе с применением компьютерного моделирования (программа USPEX в связке с пакетом программ для квантовохимических расчетов quantum espresso и пакетом моделирования с использованием силовых полей gulp). На данный момент таких работ в литературе не представлено.

3. а. Расчеты стабильных кристаллических структур в системе Ta – S с применением пакета программ USPEX в связке с квантово-химическим пакетом quantum espresso.

б. Расчеты стабильных кристаллических структур в системе Ta – S с применением пакета программ USPEX в связке с пакетом gulp, реализующим метод силовых полей.

4. USPEX + quantum espresso

Был запущен поиск стабильных кристаллических фаз в системе Ta – S с применением связки программ USPEX и quantum espresso. Программой было сгенерировано 25 поколений кристаллических структур. Время работы задачи: 41 сутки. Полученные за это время работы фазы: Ta<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и Ta<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (TaS<sub>2</sub>) (рис. 1).

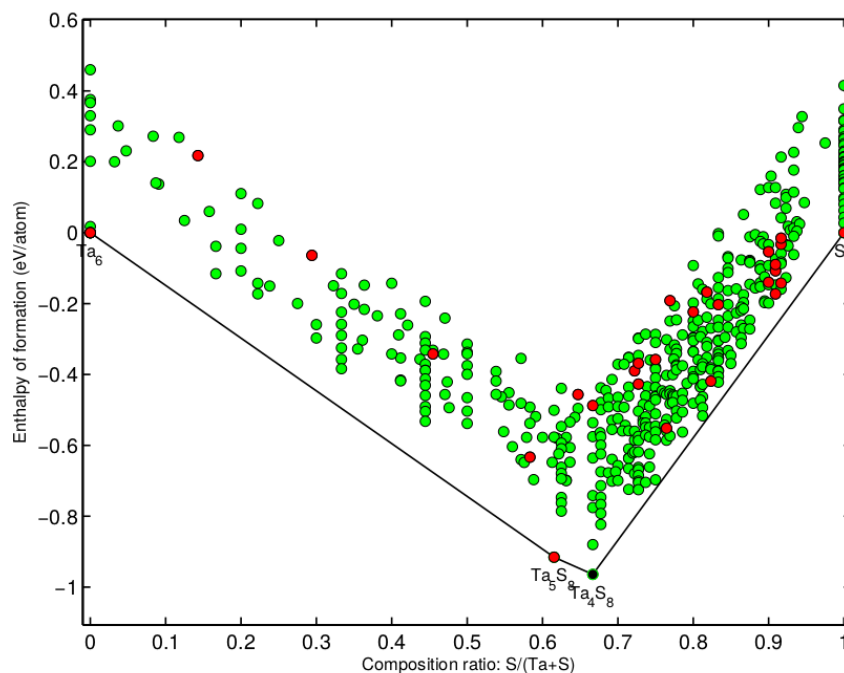


Рис. 1. Диаграмма зависимости энергии образования сульфидов от стехиометрии после 25 поколений кристаллических структур. Красным выделены энергии кристаллических структур, полученных в последнем поколении.

Одна из стабильных фаз хорошо соответствует стехиометрии известного соединения TaS<sub>2</sub>, однако если сравнить кристаллические структуры дисульфида тантала, рассчитанную и полученную из экспериментальных данных (рис. 2), то можно заметить существенные различия: в обоих случаях в координационном окружении тантала находятся шесть атомов

серы, которые образуют искаженный октаэдр, однако на этом сходства заканчиваются. Если структурные данные утверждают, что структура дисульфида тантала слоистая, то по данным, полученным расчетными методами, образуется 3d-каркас, это значительное расхождение с экспериментальными данными.

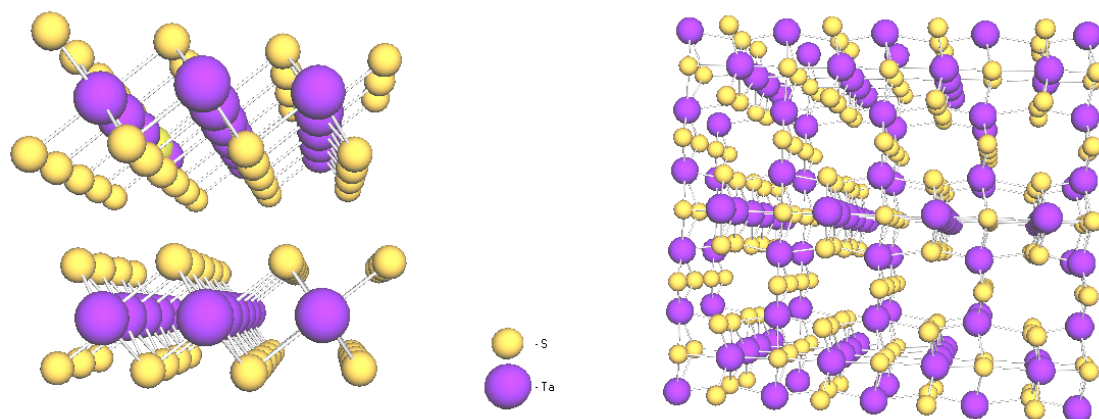


Рис. 2. Кристаллические структуры  $TaS_2$ , полученные из рентгеновских данных (слева) и расчетными методами (справа)

К сожалению, низкое количество известных структур в полученной выборке и неточно найденная структура для  $TaS_2$  не позволяют ожидать от данного расчета релевантных данных по новым структурам. Это можно объяснить влиянием одного или нескольких из следующих факторов:

1. Недостаточно времени для расчета.
2. Неверные параметры для расчета.
3. Невозможность получить расчетные данные, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Если с третьим фактором нельзя справиться без целенаправленного изменения программного кода с целью улучшения методов расчета, то в случае первых двух факторов есть следующие пути решения, приведенные соответственно нумерации факторов:

1. Увеличить время расчета.
2. Перебрать различные параметры расчета.

Оба пути решения требуют большего времени, однако не гарантируют решения проблемы несоответствия полученных данных экспериментальным, а так как расчет уже занял почти полтора месяца, дальнейшая работа с таким методом видится нецелесообразной.

Для решения проблемы долгих расчетов пакет USPEX был настроен на работу с программой *gulp*, выполняющей расчеты по методу молекулярной механики. По сравнению с квантовохимическими расчетами этот метод работает намного быстрее, однако сходимость с экспериментальными данными для этого метода хуже. Результаты работы приведены ниже.

Был запущен поиск стабильных кристаллических фаз в системе Ta – S. Программой было сгенерировано 90 поколений кристаллических структур. Время работы задачи: 4 суток. Полученные за это время работы фазы:  $Ta_8S_8$  ( $TaS$ ),  $Ta_3S_6$  ( $TaS_2$ ) и  $(TaS_{14})$  (рис. 3). В этом случае число реальных стехиометрий больше, однако если обратиться к рассчитанным кристаллическим структурам, то можно увидеть, что совпадения рассчитанных структур с экспериментальными данными не наблюдается (рис. 4). Для дисульфида тантала не наблюдается двумерной структуры с Ван дер Ваальсовыми связями между слоями, и в обеих структурах наблюдаются полисульфидные группы (расстояния S – S порядка 1,6 ангстрем, в молекулярной сере и в дисульфидной группе соединения  $TaS_3$  аналогичное расстояние равно 2 ангстремам), которые не характерны для данных стехиометрий.

Вывод: в обоих случаях расчетов не наблюдалась желаемая корреляция между расчетными данными и экспериментальными. В таком случае, успешность данного метода поиска новых структур весьма сомнительна.

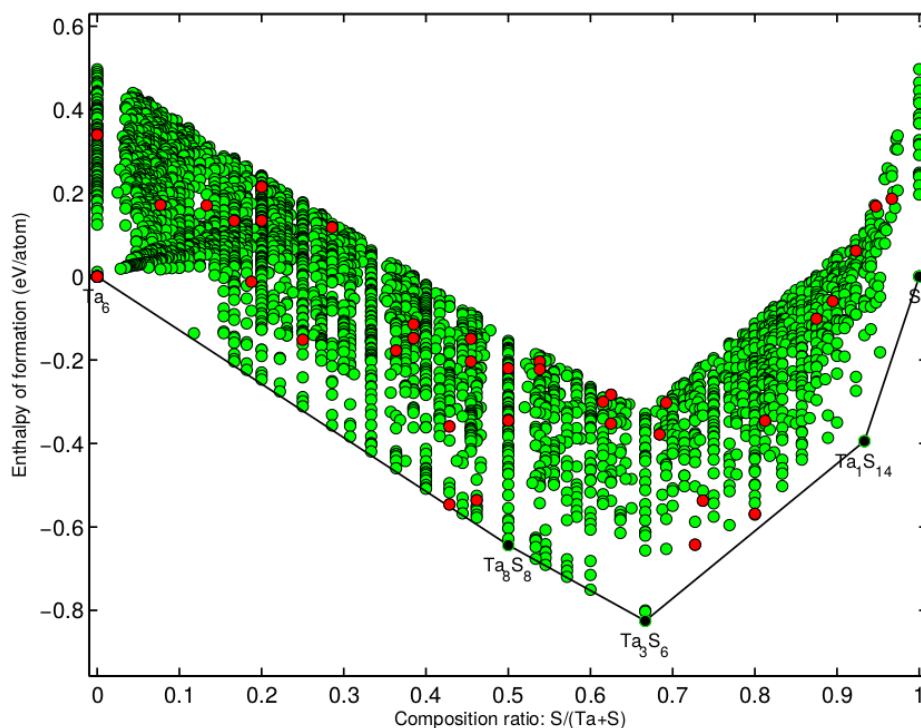


Рис. 3. Диаграмма зависимости энергии образования сульфидов от стехиометрии после 90 поколений кристаллических структур. Красным выделены энергии кристаллических структур, полученных в последнем поколении.

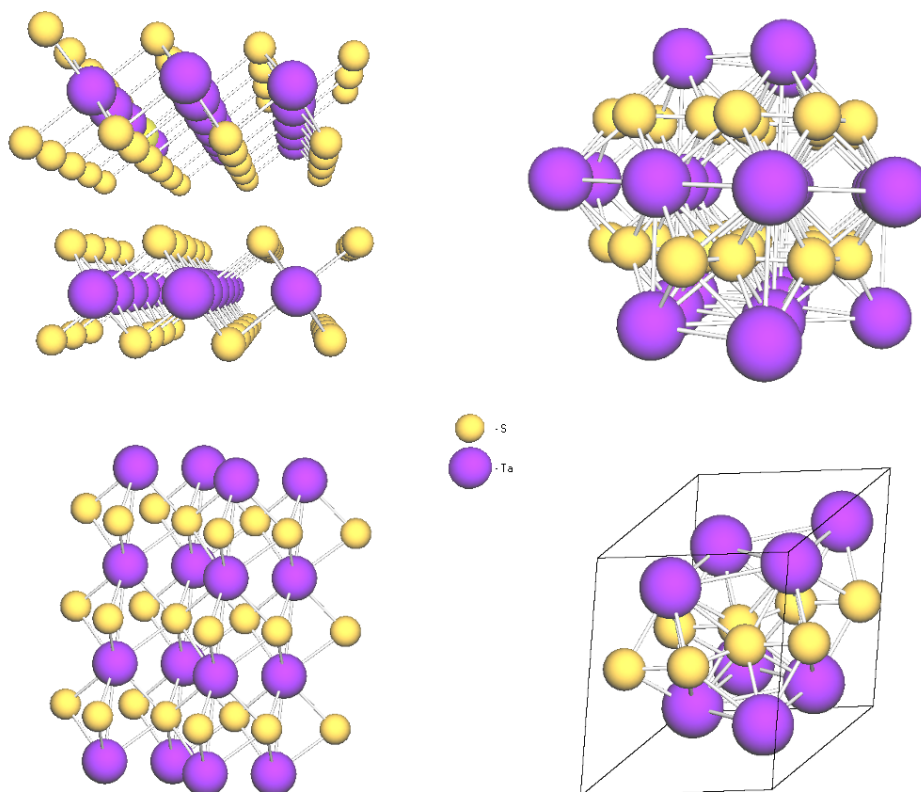


Рис. 4. Кристаллические структуры TaS (снизу) и TaS<sub>2</sub> (сверху). Слева экспериментальные данные, справа – расчет.

**Эффект от использования кластера в достижении целей работы:** эффект значительный, на персональном компьютере расчеты подобного объема заняли бы в разы больше времени.  
**Впечатления:** Впечатления от работы с ИВЦ НГУ однозначно положительные. Получен важный опыт, который, безусловно, поможет в дальнейшей работе.