USPEX

когда форма определяется содержанием

А. Р. ОГАНОВ

Долгое время в научном аресенале не было инструмента, позволяющего по химической формуле вещества определить его молекулярную и кристаллическую структуру. Эта проблема, демонстрировавшая предсказательную несостоятельность химической теории, была настоящим вызовом ученым. Но недавно наш соотечественник Артем Оганов и его коллеги разработали способ, позволяющий для вещества с произвольным химическим составом вычислить не только его самую устойчивую структуру, но и найти ряд метастабильных состояний, которые могут быть в принципе получены в нестационарных физических условиях. Алгоритм, названный разработчиками USPEX, стал настоящим успехом не только авторского коллектива, но и всего научного сообщества, открыв широкие перспективы для теоретического поиска и целенаправленного дизайна новых материалов с набором заранее заданных свойств

Многие наши познания в химии, физике, материаловедении, молекулярной биологии и даже планетологии получены на основе информации о структуре вещества. Прошло уже почти столетие с тех пор как люди научились расшифровывать кристаллические структуры, используя дифракцию рентгеновских лучей.

Тем не менее задача предсказания кристаллической структуры вещества с известным составом атомов до недавнего времени считалась неразрешимой. Даже одна из знаменитых статей в этой области, в заглавие которой был вынесен вопрос – предсказуемы ли кристаллические структуры? – начиналась со слова «нет» (Gavezotti, 1994). По словам легендарного главного редактора журнала *Nature* Д. Мэддокса, одним из наиболее удручающих обстоятельств была невозможность предсказать структуру кристаллов даже таких простых веществ, как графит.

В чем же крылась причина неудачи?

Устойчивая кристаллическая структура – та, которая обладает самой низкой энергией. Задачу поиска такой структуры можно в принципе решить, «прощупав» все возможные взаимные положения атомов и рассчитав энергию каждой конфигурации. Наименьшему значению энергии как раз и будет соответствовать оптимальная структура.

ОГАНОВ Артем Ромаевич –
доктор наук, профессор и заведующий лабораторией теоретического дизайна материалов Университета штата Нью-Йорк (Стони Брук, США).
Обладатель награды за наибольшую цитируемость опубликованных работ, учрежденной журналом *Earth and Planetary Science Letters* (2010),
6-го места в рейтинге наиболее успешных русских ученых 2011 г. по версии журнала *Forbes Russia* (2011).
Автор и соавтор более 100 научных публикаций и 1 патента

Ключевые слова: предсказание кристаллических структур, эволюционный алгоритм, квантовая механика.
Key words: crystal structure prediction, evolutionary algorithm, quantum mechanics

НАУКА из первых рук http://scfh.ru/papers/uspex-kogda-forma-opredelyaetsya-soderzhaniem/ Апрель • 2012 • № 1(43)

КАК ВЫЧИСЛЯЮТ ЭНЕРГИЮ

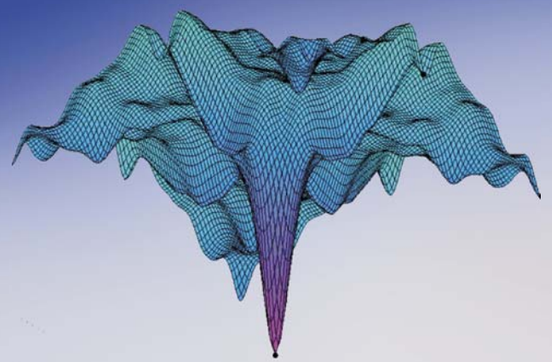
Энергетическое состояние кристаллической структуры определяется электромагнитным взаимодействием ядер и электронов составляющих ее атомов. Оно описывается дифференциальным квантово-механическим уравнением Шредингера, решение которого может дать нам полную информацию о системе связанных атомов. Но «честный» поиск решения в большинстве практически значимых случаев сталкивается с непреодолимыми вычислительными трудностями. Поэтому в современной квантовой химии используют ряд упрощений.

Наибольший прогресс в развитии методов квантово-механических вычислений был достигнут после формулировки Коном, Шэмом и Хоэнбергом теории функционала электронной плотности. Оказывается, энергию системы ядер и электронов можно рассчитать с хорошей точностью, используя специальный энергетический потенциал, определяющийся только локальной плотностью электронов. Это исключает необходимость рассматривать громоздкие конструкции из множества одноэлектронных волновых функций, тем самым на несколько порядков сокращая время расчета энергии системы атомов.

Метод функционала плотности реализован в ряде квантовохимических вычислительных пакетов, таких как VASP, SIESTA, GAMESS и др., которые используются для расчета энергии кристаллической структуры в алгоритме USPEX

Проблема заключается в том, что число конфигурационных вариантов, которые надо сравнить, астрономически велико. Так, если в структурной единице (ячейке) кристалла всего десять атомов, то им будет соответствовать около 100 млрд вариантов их расположения. И чтобы «пробежать» по всем этим вариантам, потребуются сотни лет работы лучшего суперкомпьютера мира. А если рассматривать группу из двадцати атомов, то для перебора всех структур не хватит возраста Вселенной. Таким образом, задачу поиска самой устойчивой структуры системы многих частиц решить напрямую невозможно.

Попытки перейти от последовательного перебора к более осмысленному пути минимизации усилий предпринимались неоднократно. Так, многие из ранее разработанных методов предсказания кристаллической структуры по заданному химическому составу фокусируются на технике «преодоления энергетических барьеров». Это означает, что, выбрав структуру с относительно низкой энергией, алгоритм каждый раз методично исследует близлежащие окрестности в надежде за окружающими локальный минимум «горами» найти более низкий минимум. Этот подход



Типичный энергетический ландшафт вещества, не имеющего метастабильных состояний

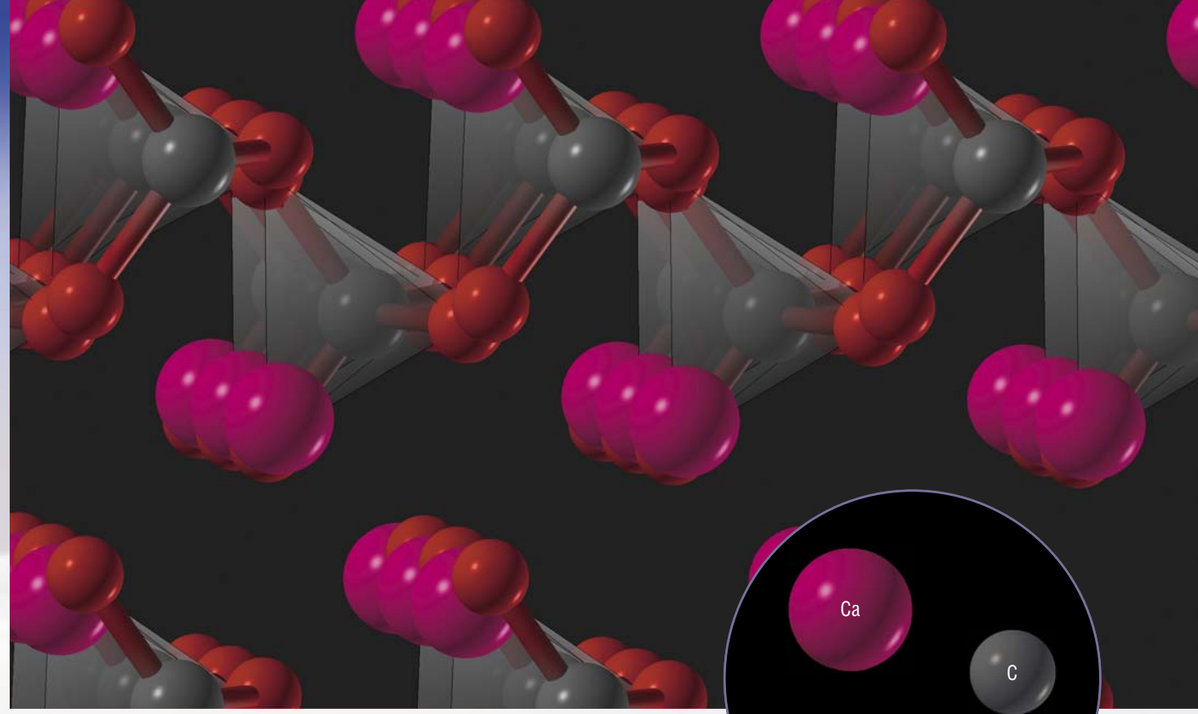
работает, когда какие-то элементы искомой структуры известны хотя бы приблизительно. В противном случае поиск продвигается очень медленно и не дает результата за разумное время.

На пути к USPEXу

Как это часто бывает в науке, полезные идеи были заимствованы из смежных областей знания. Так, оказалось, что решить задачу определения структуры можно, не прибегая к полному перебору вариантов, а направляя расчет с помощью «принципа самообучения» к глобальному минимуму энергии.

Вот образный пример для демонстрации общей идеи. Представьте, что нужно найти самую высокую гору на поверхности неизвестной планеты, на которой царит полная темнота. В целях экономии ресурсов важно понять, что нам нужна не полная карта рельефа, а лишь его самая высокая точка.

Вы высаживаете на планету небольшой десант биороботов, отправляя их поодиночке в произвольные места. Инструкция, которую каждый робот должен выполнять – идти по поверхности против сил гравитационного притяжения и в итоге достигнуть вершины ближайшего холма, координаты которого он и должен сообщить на орбитальную базу. На большой исследовательский контингент у нас нет средств, а вероятность, что один из роботов сразу же взберется на высочайшую гору, крайне мала. Значит, надо применить известный принцип русской воинской науки: «воюй не числом, а умением», реализуемый здесь в виде эволюционного подхода.



В структуре карбоната кальция $CaCO_3$ анионы CO_3^{2-} (выделены серыми тетраэдрами, атом углерода в центре, атомы кислорода в вершинах) и катионы Ca^{2+} располагаются в параллельных плоскостях

Пеленгуя ближайшего соседа, роботы встречаются и воспроизводят себе подобных, расставляя их вдоль линии между «своими» вершинами. Потомство биороботов приступает к выполнению тех же инструкций: они двигаются в направлении возвышения рельефа, исследуя область между двумя вершинами их «родителей». Тех «особей», которым попались вершины ниже среднего уровня, отзывают (так осуществляется селекция) и десантируют заново случайным образом (так моделируется поддержание «генетического разнообразия» популяции).

Практика показывает, что использование подобного эволюционного подхода позволяет успешно решать задачу поиска глобального экстремума энергии в рекордно быстрые сроки.

Примерно также этот подход работает и в контексте предсказания кристаллических структур. На пока неизвестной нам карте энергетического ландшафта имеются области как с высокими энергиями, так и с низкими. Как правило, последние имеют форму воронок. Поначалу мы случайным образом «прощупываем» очень редкой сеткой всю область поиска и определяем зоны, наиболее выгодные по энергии. Эволюционный алгоритм будет все чаще и чаще возвращаться к окрестностям именно этих «глубоких энергетических ям» до тех пор, пока на самом дне одной из них не обнаружит наиболее устойчивую кристаллическую структуру.

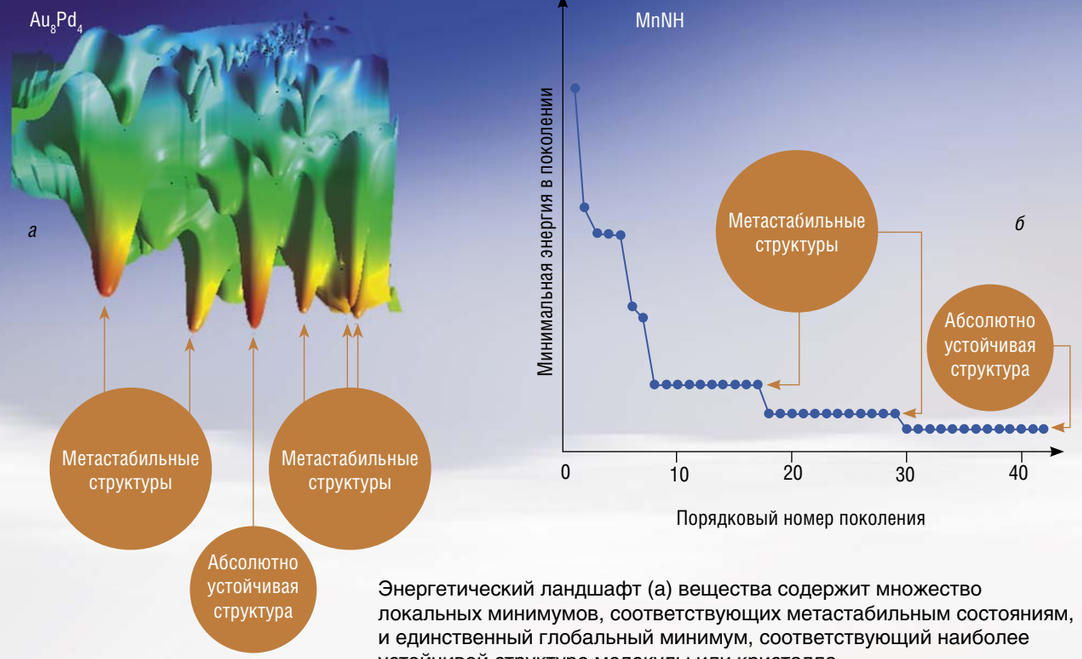
Таким образом, используя идею естественного отбора дарвиновской эволюции, инкорпорировав сильные стороны ряда других вычислительных методов и разработав оригинальный кристаллографический аппарат, удалось создать новый метод поиска кристаллических структур с наименьшей энергией (Oganov, Glass, 2006). Его дальнейшие испытания показали, что будучи эволюционным по сути применяемых подходов, он является поистине революционным по открывающимся перспективам.

Новый метод был назван USPEX (*Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography* – универсальный предсказатель структур на основе эволюционной кристаллографии). Это название очень точно отразило тот факт, что с его появлением был сделан очень большой шаг в направлении решения ранее нерешаемой задачи предсказания кристаллических структур.

Эволюционный подход

Какие же идеи эволюционного характера заложены в алгоритме USPEX?

На каждом шаге алгоритма область поиска структур с наименьшей энергией представляется в виде «популяции» уже найденных локальных минимумов,



Энергетический ландшафт (а) вещества содержит множество локальных минимумов, соответствующих метастабильным состояниям, и единственный глобальный минимум, соответствующий наиболее устойчивой структуре молекулы или кристалла.
Эволюционный алгоритм, стартуя от совершенно случайных, хаотичных структур заданного химического состава, сравнительно быстро находит абсолютный минимум энергии, соответствующий самой стабильной атомной структуре, а по пути к ней – и ряд метастабильных (б)

набора некоторых промежуточных кристаллических структур. Эта популяция пополняется новыми членами на основе наследственности (т. е. генерации новых структур с учетом структурных особенностей, «генов», уже найденных конфигураций) и введения различных мутаций – смещений и случайных перестановок атомов, деформации кристаллической ячейки и т. п.

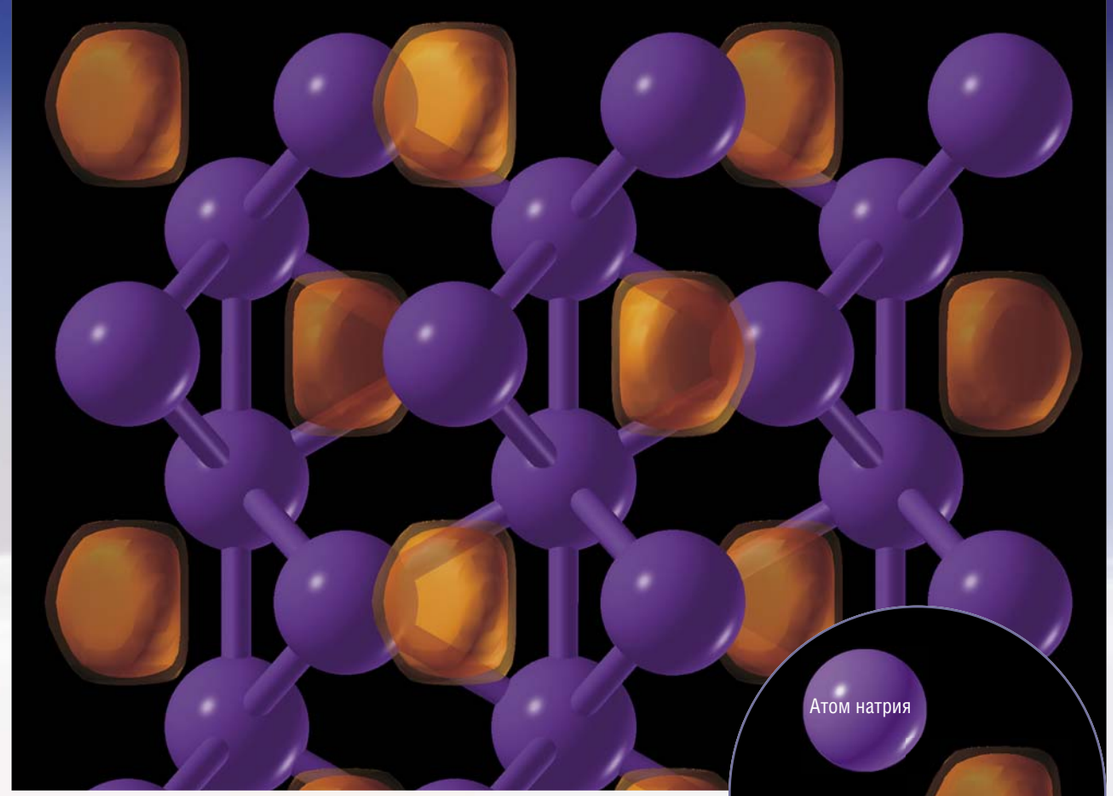
Эволюция в популяции эффективна тогда, когда популяция разнообразна. При решении задачи поиска минимума энергии периодическое введение новых случайных «генов», структурных мотивов, избавляет популяцию от вырождения. То есть выделение на каждом шаге «эволюции» части ресурса для продолжения случайного поиска гарантирует, что даже при очень редкой первоначальной сетке искомый минимум будет найден. В алгоритме USPEX реализован ряд приемов, позволяющих оценивать уровень разнообразия рассматриваемых на каждой ступени эволюции структур и соответственно этому уровню расширять область поиска.

Комбинация этих идей привела к созданию очень мощного метода предсказания кристаллической структуры вещества. Достоинства алгоритма очевидны: во-первых, для работы не требуется никакой входящей информации помимо химического состава (хотя наличие каких-либо экспериментальных данных о структуре существенно ускоряет процесс поиска).

Во-вторых, можно определять структуру веществ, кристаллизующихся не только в естественных, но и в любых других мыслимых физических условиях. При этом в результате вычислений выявляется не только наиболее устойчивая структура, но и набор метастабильных структур, которые на практике могут в некоторых условиях образовываться вместо основного состояния или наряду с ним.

В-третьих, для большей эффективности такие вычисления можно вести параллельно, в конечном счете объединяя результаты, – это очень важно с точки зрения компьютерной реализации алгоритма.

Нужно отметить, что вычислительная мощность современных компьютеров ограничивает число атомов в ячейке кристалла, структуру которого стало возможным рассчитать, несколькими сотнями. Однако для большинства практически интересных случаев этого



Под сверхвысоким давлением щелочной металл натрий приобретает структуру, в которой валентные электроны не свободны, а локализуются в пустотах между атомами натрия. При этом вещество теряет электропроводность, зато приобретает прозрачность

более чем достаточно. Заметим, что метод применим не только к кристаллам, но также и к атомным и молекулярным кластерам.

Заглянуть в глубь звезды

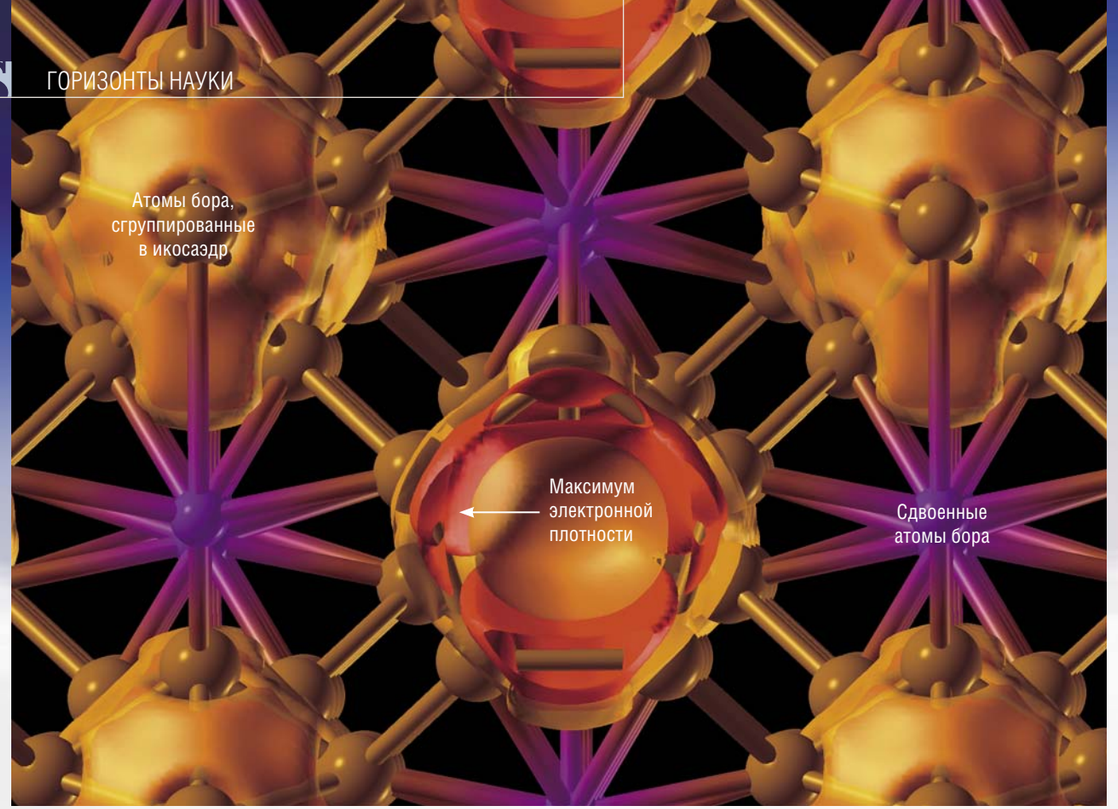
Корректность нового метода определения кристаллической структуры веществ была подтверждена множеством экспериментальных данных и открытий, сделанных как авторами USPEXа, так и их коллегами по всему миру.

Одно из наиболее интересных приложений связано с предсказанием состояния вещества при сверхвысоких давлениях, когда происходит кардинальное изменение свойств знакомых нам веществ. Некоторые из прогнозов казались настолько невероятными, что химическая интуиция, выработанная на основе предыдущего научного опыта, препятствовала их восприятию, однако эксперименты подтверждали их истинность.

Процесс работы алгоритма эволюционного поиска обладает интересной закономерностью: от случайно разупорядоченных структур эволюция ведет к постоянному увеличению степени порядка. Так, из хаотично разбросанных атомов углерода за десяток-другой шагов мы получаем структуру графита, а на пути к ней – ряд менее устойчивых структур (алмаз, карбины и т. п.) со всевозможными типами гибридизации атомных орбиталей. Вся химия элементарного углерода становится наглядной из одного простого расчета.

Для углерода под давлением в миллион атмосфер алгоритм очень быстро находит структуру алмаза, которая является устойчивой модификацией в этих условиях. Но на пути к алмазу вырисовывается другая, уникальная структура, содержащая пяти- и семичленные группы атомов, в то время как структура алмаза содержит только шестичленные. Поначалу такая структура казалась лишь курьезом, но спустя два года стало ясно, что речь идет о структуре новой модификации углерода, давно известной экспериментально.

Оказывается, на протяжении последних пятидесяти лет ученые много раз проводили такой «алхимический» эксперимент, при комнатной температуре сжимая графит – черное непрозрачное мягкое вещество, пачкающее бумагу. При давлении выше 200 тыс. атмосфер



Гамма-модификация чистого бора, недавно открытая с помощью метода USPEX, имеет необычную структуру валентных связей. В этом случае атомы бора имеют два разных зарядовых состояния: сгруппированные в икосаэдры атомы несут избыточную электронную плотность, а сдвоенные атомы имеют недостаток электронов

из мягкого графита получался прозрачный материал, царапающий алмаз. Расшифровать атомарную структуру этой сверхтвердой модификации графита долгое время не удавалось. А характеристики новой структуры, обнаруженной USPEXом и названной М-углерод, полностью соответствовали экспериментально наблюдаемым свойствам этой модификации углерода.

Почему так важны исследования веществ при высоких давлениях? В этих условиях можно создавать такие структуры и такие вещества, которые в обычных условиях синтезировать не удается, и это дает возможность испытать теоретические модели химической связи на универсальность. Кроме того, львиная доля вещества в нашей Вселенной существует в условиях очень высоких давлений: в частности, в центре Земли давление приближается к отметке в 4 млн атмосфер. Сегодня этот уровень реально достижим в лабораторных условиях, поэтому есть возможность экспериментально проверить теоретические предсказания о состоянии вещества внутри нашей планеты и даже звезд.

Электронам становится тесно

Атомы щелочных и щелочноземельных металлов довольно «рыхлые» (их радиус чуть больше, чем у химических элементов с близкими порядковыми номерами), благодаря чему эти атомы обладают хорошей сжимаемостью. Но при сверхсильном сжатии (выше 1 млн атм) атомы уже настолько сближаются, что перекрываться начинают даже внутренние электронные оболочки соседних атомов, и внешним электронам становится энергетически невыгодно находиться на сферических *s*-орбиталях (где они в обычных условиях имеют наиболее низкую энергию). Поэтому валентные электроны частично переходят на *p*- и *d*- орбитали. Для натрия, например, оптимальной в таких условиях становится двойная гексагональная плотноупакованная структура, в которой атомы (точнее, катионы) находятся в узлах, а электронная плотность оказывается сконцентрированной в междоузлиях кристалла (Ma *et al.*, 2009). Такое необычное распределение заряда в обычных условиях характерно лишь для довольно малочисленной группы веществ, названных электридами.

Как же меняются в результате такой перестройки электронной плотности свойства вещества? Ограничение свободы передвижения валентных электронов существенно снижает проводимость: металлы становятся полупроводниками, а при дальнейшем повышении давления – диэлектриками. Как следствие, материал становится прозрачным; кристалл натрия, например, поначалу приобретает красный оттенок, а при более высоком давлении обесцвечивается.

Интересное поведение под давлением демонстрируют и химические соединения. Так, интерметаллическое соединение кальция с литием в обычных условиях имеет стехиометрический состав $CaLi_2$ и довольно простую структуру, в которой расстояния между атомами лития одинаковы. Однако в некотором диапазоне сверхвысоких давлений оптимальная структура, соответствующая этому составу, приобретает уникальные особенности. Эта необычная структура состоит как бы из двух независимых простых малоразмерных структур, встроенных друг в друга: чередующиеся плоские кальциевые и литиевые монослои графенового типа поперечно пронизаны цепочками из сдвоенных атомов лития, а между этими парами сконцентрирована электронная плотность (Xie *et al.*, 2010).

При сверхсильном сжатии происходит выдавливание в «пустоты» структуры не только электронов, но и мелких атомов. Анализ, выполненный с помощью алгоритма USPEX, показал, что возможно образование компактных упорядоченных структур, содержащих неожиданно большую долю атомов водорода. Так, при сверхвысоком давлении стабильными будут пергидриды лития – LiH_2, LiH_6, и даже LiH_8 (Zurek *et al.*, 2009). С точки зрения «нормальной», традиционной химии о существовании таких стехиометрических соединений нельзя даже помыслить. В этих соединениях некоторые атомы водорода связаны в пары, однако расстояние внутри пары оказывается чуть большим, чем в молекуле водорода при обычных условиях. Аналогичная асимметрия наблюдается под сверхвысоким давлением и в водородных соединениях германия и олова GeH_4 и SnH_4.

Ожидается, что насыщенные и «пересыщенные» водородом соединения под сверхвысоким давлением будут переходить в сверхпроводящее состояние при не очень низких температурах – около 50—80 K.

Неожиданные и интересные свойства под сверхвысоким давлением проявляет бор. Под давлением 0,2—0,8 млн атм становится устойчивой ранее неизвестная γ-фаза элементного бора. Кристаллическая ячейка этой фазы состоит из 28 атомов, сгруппированных в четыре подструктуры двух видов: два икосаэдра по 12 атомов плюс две пары атомов. При этом по атомам каждого икосаэдра рассредоточена избыточная электронная плотность, а на каждой обособленной паре атомов «сидит» компенсирующий положительный заряд той же величины. Между этими структурами возникает частично ионная связь. Такое значительное разделение электрического заряда для простых веществ (ионизация) ранее было неизвестно.

Бор и при обычных условиях – довольно «странный» элемент. Он очень чувствителен к примесям: достаточно одного процента другого элемента, чтобы структура кардинально поменялась. Методом USPEX были подтверждены известные структуры фаз чистого бора и пределены условия, в которых они стабильны. В результате удалось впервые построить фазовую диаграмму для этого вещества.

Одним из следующих этапов развития методологии эволюционного моделирования кристаллических структур может стать глобальная оптимизация других, помимо энергии, свойств материалов, синтезируемых под сверхвысоким давлением. Аналогичные подходы уже разработаны для таких характеристик веществ, как твердость и плотность. В результате было продемонстрировано, что самой твердой из всех возможных модификаций углерода является алмаз и были предсказаны более плотные, чем алмаз, формы углерода.

Эволюционный подход можно также применить для предсказания структур малых размеров и размерностей (поверхностей, межзеренных границ, полимеров, кластеров и т. п.).

Тот замечательный факт, что результаты вычислений по методу USPEX подтверждаются последующими, пусть пока и немногочисленными, экспериментами в условиях сверхвысокого давления, свидетельствует об удивительной предсказательной точности квантовохимической теории, которая была разработана столетие назад и которая, как выяснилось, вполне применима не только в привычных для нас, но и в самых экстремальных условиях Вселенной.

Литература

Modern Methods of Crystal Structure Prediction / ed. A. R. Oganov / Wiley-VCH, 2010.

Oganov A. R., Glass C. W. Crystal Structure Prediction using ab initio evolutionary technique: Principles and applications // The Journal of Chemical Physics. 2006. Vol. 124. No. 24. Topic 47. Doc. 04.

Oganov A. R., Liakhov A. O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why // Accounts of Chemical Research. 2011. Vol. 44. No. 3. P. 227—237.