

**Программа**  
**краткосрочного повышения квалификации преподавателей и научных**  
**работников высшей школы по направлению**  
**“ Методы моделирования, проектирования и создания наноструктур и**  
**наносистем ”**  
**на базе учебного курса**  
**«Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP**  
**и GAMESS»**

Целью курса является формирование представлений о возможностях моделирования кристаллического строения и электронного спектра наноструктур на основе ионных материалов с помощью современных программных пакетов.

Категория слушателей преподаватели и научные работники высшей школы.

Примерный срок обучения 24 часа

Форма обучения с частичным отрывом от работы, дистанционно- очная

Режим занятий 8 часов в день

*Целью курса* - сформировать представления о способах моделирования кристаллической структуры и расчета кристаллического поля в объемных кристаллах с ионным типом связи и наноструктурах на их основе. Получить представления о точности и возможностях моделей, а также программных пакетов, в которых они реализованы. Получить базовые навыки работы с пакетами GULP и GAMESS.

**Требования к уровню освоения учебного курса**

Преподаватели должны:

- Знать:
  - виды взаимодействий, учитываемые в оболочечной модели;
  - методы расчета кристаллической структуры допированных кристаллов;
  - методы получения параметров межйонных взаимодействий для оболочечной модели;
  - основные эффекты, учитываемые при расчете параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов;
- Иметь навыки:
  - моделирования кристаллических структур в пакете GULP. Уметь задавать симметричную информацию, параметры парных взаимодействий. Проверять моделируемые структуры на устойчивость относительно флуктуаций, выполнять подгонку параметров парных взаимодействий средствами программы GULP.
  - рассчитывать параметры кристаллического поля на примесном центре, проводить предварительную оценку радиуса суммирования в наноструктурах. Оценивать точность проводимого расчета.
  - иметь базовые навыки работы с программой GAMESS.
- Иметь представление:
  - о методах получения неэмпирических параметров парных взаимодействий.
  - о точности моделей, используемых для расчета кристаллической структуры и параметров кристаллического поля.
  - о возможностях программ GULP и GAMESS.

Научные работники должны:

- Знать:
  - виды взаимодействий, учитываемые в оболочечной модели;
  - методы расчета кристаллической структуры допированных кристаллов;

- методы получения параметров межионных взаимодействий для оболочечной модели;
- основные эффекты, учитываемые при расчете параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов;
- Иметь навыки:
  - моделирования кристаллических структур в пакете GULP. Уметь задавать симметричную информацию, параметры парных взаимодействий. Проверять моделируемые структуры на устойчивость относительно флуктуаций, выполнять подгонку параметров парных взаимодействий средствами программы GULP.
  - рассчитывать параметры кристаллического поля на примесном центре, проводить предварительную оценку радиуса суммирования в наноструктурах. Оценивать точность проводимого расчета.
  - иметь базовые навыки работы с программой GAMESS.
- Иметь представление:
  - о методах получения неэмпирических параметров парных взаимодействий.
  - о точности моделей, используемых для расчета кристаллической структуры и параметров кристаллического поля.
  - о возможностях программ GULP и GAMESS.

### **Структура курса**

Учебный курс «Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS» состоит из дистанционной и очной частей.

Основной задачей дистанционной части курса является приобретение слушателями следующих теоретических и практических знаний:

- ознакомление с оболочечной моделью для расчета кристаллической структуры;
- ознакомление с методами расчета кристаллической структуры допированных кристаллов;
- ознакомление с возможностями программы GULP и умение составить входной файл;
- ознакомление с моделью обменных зарядов для расчета параметров кристаллического поля.
- ознакомление с методами получения неэмпирических потенциалов.

Дистанционная составляющая учебного курса готовит слушателя к очному посещению лаборатории в Уральском государственном университете.

Дистанционная составляющая также содержит «Руководство к лабораторным занятиям», и слушатель может к ним подготовиться.

В дистанционной части курса рассматривается оболочечная модель, параметры межионных потенциалов, основы работы с программой GULP, рассматриваются ключевые слова и опции программы, создание входных файлов, задание симметричной информации. Рассматривается моделирование примесных кристаллов методом Мотта-Литтлтона. Рассматривается модель обменных зарядов для расчета параметров кристаллического поля, приводятся примеры расчетов. Оценивается влияние релаксации кристаллической решетки вблизи примеси на величины параметров кристаллического поля. Рассматриваются особенности моделирования наноструктур на примере эпитаксиальных гетероструктур  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ , активированных  $\text{Eu}^{3+}$ .

В теоретической части курса также рассматриваются методы получения неэмпирических потенциалов для оболочечной модели. Рассматриваются основы работы с программой GAMESS.

Теоретическая часть учебного курса состоит из четырех лекций.

### Лекция 1

В лекции рассматривается оболочечная модель, параметры парных взаимодействий. Близкодействующие взаимодействия- Борн-Майеровское отталкивание, экранирование, взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Рассматривается запись этих взаимодействий во входном файле GULP. Создается входной файл для программы GULP, задается симметричная информация кристалла. Рассматривается влияние радиуса действия близкодействующих взаимодействий на результаты моделирования. Рассматривается метод Мотта-Литтлтона для моделирования примесных кристаллов, реализованный в GULP. Проводится ознакомление с опциями и ключевыми словами программы GULP, рассматривается вывод координат ионов вблизи примеси, необходимых для расчета кристаллического поля, в отдельный файл.

### Лекция 2

Рассматривается расчет параметров кристаллического поля в модели обменных зарядов, исследуется влияние релаксации кристаллической решетки вблизи примеси на параметры кристаллического поля на примере кубических центров  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ . Рассматриваются особенности моделирования наноструктур на примере эпитаксиальных гетероструктур  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ , активированных  $\text{Eu}^{3+}$ . Создается входной файл для моделирования гетероструктуры  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ . Оценивается радиус суммирования параметров кристаллического поля.

### Лекция 3

### Лекция 4

Очная часть курса представляет собой лабораторный практикум по использованию программ GULP и GAMESS, при этом проводится расчет кристаллической структуры допированных кристаллов, создается собственный программный код для расчета параметров кристаллического поля. Проводится ознакомление с возможностями программ GULP и GAMESS. Производится запуск этих программ на высокопроизводительном сервере. Проводится расчет неэмпирических потенциалов для оболочечной модели.

Основной задачей очной части курса является овладение основными навыками работы с программами GULP и GAMESS, получение представлений о точности моделей, используемых для расчета кристаллической структуры и кристаллического поля. Задачей очной части курса является получение представлений о возможностях программ GULP и GAMESS.

### **Лабораторные занятия**

- 1. Создание входных файлов для программы GULP. Моделирование примесных центров. Создание кода для расчета параметров кристаллического поля.**
- 2. Расчет параметров кристаллического поля. Оценка радиуса искажения вблизи примесного центра.**
- 3. Расчет параметров модели оболочек в первопринципной схеме расчетов (поляризуемость и заряд оболочек ионов).**
- 4. Расчет параметров модели оболочек в первопринципной схеме расчетов (парные потенциалы  $\text{Na}^+ - \text{F}^-$  и  $\text{F}^- - \text{F}^-$ ).**

## Методические рекомендации по реализации учебной программы

На дистанционную и очную части учебного курса отводится по 8 часов соответственно. Полное содержание лекций в электронной дистанционной части учебного курса находится на сайте [www.nanoobr.ru](http://www.nanoobr.ru). Для контроля степени освоения теоретической части учебного курса (лекций) используются **тестовые вопросы** для самопроверки и **контрольные вопросы**.

### **Тестовые вопросы по курсу**

#### **«Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS»**

##### **Лекция 1**

1. Оболочечная модель успешно применяется

- А) для кристаллов с ковалентным типом связи      Б) для кристаллов с ионным типом связи
- В) только для моделирования кристаллов с дефектами      Г) только для моделирования беспримесных кристаллов

Ответ:

2. Что выводится в выходной файл GULP с помощью ключевого слова «regi2a»?

- А) координаты ионов из первого региона до минимизации      Б) координаты ионов из региона 2a после минимизации
- В) координаты ионов из региона 2a до минимизации      Г) координаты ионов из регионов 1 и 2a до минимизации

Ответ:

3. Что выполняет опция «move\_2a\_to\_1 10»?

- А) Выводит координаты региона 2a до минимизации в выходной файл      Б) Выводит координаты региона 2a до минимизации в dump-файл.
- В) Выводит координаты региона 2a после минимизации в dump-файл.      Г) После минимизации выводит часть региона 2a (до 10Å) в dump-файл.

Ответ:

4. В каких единицах записываются во входном файле параметры потенциалов межйонного взаимодействия?

- А) в системе единиц Хартри.      Б) длина- в атомных единицах, энергия- в Эв.
- В) длина- в Å, энергия- в атомных      Г) Энергия-в Эв, длина -в Å.

единицах

Ответ:

5. Учитывается ли релаксация решетки в области 1 ?

А) Учитывается в рамках симметрии кристалла-матрицы

Б) Учитывается в рамках исходной симметрии дефекта.

В) Не учитывается

Г) Разрешена только поляризация, т.е. сдвиги оболочек ионов.

Ответ:

## Лекция 2

1. Релаксация кристаллической решетки вблизи примеси

А) Не влияет на параметры КП

Б) Влияет только на обменную составляющую параметров КП

В) Влияет и на электростатическую, и на обменную составляющую параметров КП

Г) Влияет только на электростатическую составляющую параметров КП

Ответ:

2. В гетероструктурах  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}$  радиус суммирования можно определить

А) по изменению параметра  $B_2^0$

Б) по изменению любого из параметров КП

В) из анализа смещений ионов в области  $2a$

Г) из анализа поляризации решетки вблизи примеси

Ответ:

3. При расчете обменного вклада КП суммирование проходит по

А) оболочкам лигандов

Б) по остовам и оболочкам лигандов

В) по остовам лигандов

Г) по остовам и оболочкам всех ионов

Ответ:

4. При расчете электростатического вклада КП суммирование проходит по

А) остовам и оболочкам всех ионов

Б) остовам и оболочкам всех ионов, за исключением остова и оболочки самого примесного иона

В) только по остовам ионов

Г) По остовам и оболочкам всех ионов, за исключением лигандов

Ответ:

5. Расчет кристаллического поля в наноструктуре  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}$ . Какие предварительные оценочные расчеты необходимо провести?

А) Определить радиус суммирования кристаллического поля, сравнить его с толщиной наноструктуры.

Б) Определить размеры области, в которой  $\text{Eu}^{3+}$  создает искажение

В) Определить искажения кристаллической решетки по сравнению с кубической структурой

Г) Оценить поляризацию решетки вблизи примеси.

Ответ:

В конце дистанционной части слушателям предлагается ответить на контрольные вопросы, ответы по электронной почте отсылаются преподавателю.

### Контрольные вопросы

1. Какими командами во входном файле GULP задается нахождение оптимальной структуры кристалла и расчет его свойств?
2. Какими командами во входном файле GULP задается расчет структуры дефекта и вывод координат ионов из первой и второй областей?
3. Какая из команд будет выполнена, если во входном файле одновременно написать "conv" и "conp" ?
4. В каких единицах задается гидростатическое давление во входном файле?
5. Создайте входной файл для оптимизации структуры кристалла LiF. Потенциалы межионных взаимодействий возьмите из библиотеки GULP. Рассмотрите два варианта: запись параметров взаимодействия непосредственно во входном файле и ссылка на библиотечный файл. Где в Интернете можно найти библиотеки с параметрами межионных взаимодействий для программы GULP ?
6. Создайте входной файл для оптимизации структуры кристалла LiF. Поместите дефект  $\text{Zn}^{2+}$  вместо катиона  $\text{Li}^+$ . Исследуйте, проведя расчет в программе GULP, насколько далеко от примесного иона распространяется искажение решетки. Координаты ионов из региона 1 выведите в dump-файл.
7. Создайте входной файл для оптимизации структуры кристалла  $\text{CaF}_2$ . Параметры межионных взаимодействий возьмите из «Методических указаний». Рассчитайте частоты фононов в Г-точке. Результаты расчетов выведите в dump-файл.
8. Рассчитайте примесный центр  $\text{Zn}^{2+}$  в LiF, при этом стартуйте с координат региона 1, выведенных в dump-файл в задании 6. Сколько циклов минимизации было

- сделано при таком старте для достижения минимума? Сколько циклов минимизации было в задании 6 ?
9. Опция «mode2a» может принимать значения от 1 до 5, например mode2a = 4. Объясните различие между этими значениями. Чему равно значение этой опции по умолчанию?
  10. При моделировании кристалла вы получили хорошее воспроизведение кристаллической структуры (т.е. параметров решетки и позиций ионов в элементарной ячейке), но несколько отрицательных значений частот фононов. Если вы поместите в этот кристалл дефект (например, примесный ион, замещающий один из ионов кристалла), сможете ли вы адекватно воспроизвести искажения кристаллической решетки вблизи дефекта?
  11. Дефект в кристаллической решетке состоит из двух примесных ионов, расположенных на расстоянии периода кристаллической решетки. Как задать такой дефект во входном файле? Нужно ли удваивать элементарную ячейку?
  12. При моделировании наноразмерных эпитаксиальных пленок приходится задавать кубическую структуру флюорита  $\text{CaF}_2$  в H-системе (группа 143). Попробуйте создать соответствующий входной файл. Как проверить, что вы не сделали ошибки? Какая величина (характеристика) должна сохраняться независимо от того, в какой системе описан кристалл?
  13. Оболочечная модель. Как представлен ион в оболочечной модели? Какие межионные взаимодействия в ней учитываются? Какой физический принцип лежит в основе Борн-Майеровского отталкивания?
  14. При моделировании кристалла необходимо задать один вид межионных взаимодействий для расстояний 0-1 ангстрем и другой вид взаимодействий на расстояниях 1-10 ангстрем. Как это сделать во входном файле? Приведите пример.
  15. Кристаллическое поле. Какие эффекты учитывает модель обменных зарядов?
  16. Моделирование наноразмерных структур. Эпитаксиальные гетероструктуры фторидов. Какие эффекты необходимо учитывать при моделировании кристаллической структуры? Как учитывается влияние подложки на наноразмерную структуру?
  17. В каком случае искажение решетки вблизи примесного иона будет иметь больший радиус, при допировании  $\text{CaF}_2$  ионом  $\text{Eu}^{2+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$ ? Можно ли ответить, не проводя расчетов?
  18. Создайте входной файл для программы GULP, где описывается флюорит  $\text{CaF}_2$ , содержащий 2 примесных иона  $\text{Eu}^{3+}$ , удаленных друг от друга на расстояние, равное периоду решетки (Например, в центрах двух противоположных граней элементарной ячейки). Проверьте, что этот файл выполняется.

19. Попробуйте решить предыдущую задачу (18), не удваивая ячейку, а с помощью опции «region\_1», т.е. стартуя с дефектной области, которая уже содержит требуемые примесные ионы.

В конце очной части учебного курса слушатели готовят отчеты по **темам контрольных рефератов**, которые используются для контроля степени усвоения всего учебного курса, как очной, так и дистанционной частей.

#### **Темы контрольных рефератов по курсу**

#### **«Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS»**

1. Реализация метода Мотта-Литтлтона в программе GULP.
2. Расчет параметров кристаллического поля в наноструктурах  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Si}$
3. Библиотеки потенциалов для программы GULP. Способы проверки потенциалов.
4. Задание сложных дефектов в программе GULP с помощью опции «region\_1»
5. Расчет фононного спектра в программе GULP.

#### **Учебно-тематический план курса**

#### **«Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS»**

№	Название учебного курса и лекций	Всего, час.	в том числе (указать часы)			Форма контроля
			Дистанционные лекции (самостоятельное изучение, дистанционное общение с преподавателем, вопросы-ответы через email, форум, чат и др.)	Самостоятельная работа. Подготовка ответов на контрольные вопросы	Очный практикум или другое практическое задание	
	Моделирование наноструктур с помощью программных пакетов GULP и GAMESS	24 ч.	8 ч.	8 ч.	8 ч.	Контрольные вопросы (электронная зачётка) Реферат
1.	Лекция 1. Оболочечная модель, основы работы с программой GULP. Моделирование примесных кристаллов.		2 ч.	0,5 ч.		



2.	Лекция 2. Расчет параметров кристаллического поля, модель обменных зарядов. Влияние релаксации кристаллической решетки на параметры кристаллического поля.		2 ч.	0,5 ч.		
3.	Лекция 3.		2 ч.	0,5 ч.		
4.	Лекция 4.		2 ч.	0,5 ч.		
Итоговый контроль			Тесты для самоконтроля	Контрольные вопросы (электронная зачетка)	Реферат	Реферат

### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство к программе GULP «gulp3.1\_manual.pdf» Электронный ресурс <https://www.ivec.org/GULP/>
2. Абрагам А, Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.2. М., «Мир», с.318
3. Богомолова Г.А., Бумагина Л.А., Каминский А.А., Малкин Б.З. // ФТТ, 1977, т. 19, № 8, с.1439.
4. Руководство к программе PC GAMESS «INPUT.doc», «INTRO.doc», «REFS.doc». Электронный ресурс <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/>

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ларионов А.Л., Малкин Б.З. // Оптика и спектроскопия, 1975, т. XXXIX, № 6, с. 1109.

Полное содержание лекций в электронной дистанционной части учебного курса на сайте [www.nanoobr.ru](http://www.nanoobr.ru)