

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

На правах рукописи

Лепешкин Сергей Владимирович

**Первопринципное исследование динамики решетки
и плавления легких щелочных металлов
при высоких давлениях**

Специальность 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Успенский Ю.А.

Москва – 2013 г.

Содержание

| | |
|--|-----------|
| Введение | 4 |
| Глава 1. Исследования легких щелочных металлов при высоких давлениях. Обзор. | 12 |
| 1.1. Общие положения..... | 12 |
| 1.2. Экспериментальные исследования фазовых переходов в ЩМ при высоких давлениях..... | 15 |
| 1.3. Теоретические исследования электронной структуры и фазовых переходов в ЩМ при высоких давлениях | 18 |
| 1.4. Кривая плавления Na..... | 21 |
| 1.5. Кривая плавления Li..... | 26 |
| Глава 2. Методы численных расчетов «из первых принципов» | 29 |
| 2.1. Теория функционала плотности | 29 |
| 2.2. Метод линейного отклика и расчет динамики решетки | 34 |
| 2.3. Расчет термодинамических свойств при конечных температурах. Кривая плавления..... | 38 |
| 2.4. Метод молекулярной динамики | 40 |
| 2.5. Первопринципная молекулярная динамика Борна–Оппенгеймера..... | 44 |
| 2.6. Анализ динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании | 46 |
| Глава 3. Динамика решетки и плавление щелочных металлов Li и Na | 48 |
| 3.1. Электронные и фононные свойства Li и Na при нулевой температуре | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Расчет кривой плавления в квазигармоническом приближении. Критерий Линдемана | 56 |
| 3.3. Динамика решетки и плавление Na | 58 |
| 3.4. Кривая плавления и особенности фазовой диаграммы Li | 62 |
| 3.5. Выводы..... | 70 |
| Глава 4. Первопринципное численное моделирование плавления Na. | |
| Влияние ангармонизма на термодинамические свойства и динамику | |
| решетки | 72 |
| 4.1. Введение | 72 |
| 4.2. Способы определения температуры плавления. Исследование плавления на примере модельной системы..... | 73 |
| 4.3. Методика первопринципного молекулярно-динамического моделирования | 82 |
| 4.4. Результаты первопринципного моделирования плавления Na..... | 83 |
| 4.5. Динамический структурный фактор и фононные частоты | 90 |
| 4.6. Выводы..... | 94 |
| Заключение | 95 |
| Литература..... | 97 |

Введение

Актуальность исследования

Повышение внешнего давления вызывает значительные изменения свойств вещества. При сильном сжатии существенно уменьшаются расстояния между атомами, что приводит к изменению межатомного взаимодействия и перестройке самой кристаллической структуры. Как следствие, меняются физические и химические свойства вещества. Изучение этих явлений и их взаимосвязи позволяет более глубоко понять свойства конденсированного состояния, так как выдвигает на первый план те стороны явлений, которые мало заметны при нормальном давлении. Особый интерес вызывают недавние экспериментальные открытия новых фаз с необычными свойствами, образующихся при высоком давлении. Исследования поведения вещества при сжатии, в том числе происходящих в нем фазовых превращений и свойств фаз высокого давления имеют важное значение не только для фундаментальной физики твердого тела, но и для материаловедческих и геофизических и приложений, а также для изучения астрофизических объектов.

Одним из примеров материалов, обнаруживающих при высоком давлении необычные свойства, являются щелочные металлы (ЩМ) [1]. При нормальных условиях ЩМ представляют собой простые s-металлы, имеющие один валентный электрон на атом. Их поверхность Ферми очень близка к сфере, а электронные свойства хорошо описываются моделью почти свободных электронов. Однако с ростом давления ситуация неожиданно меняется. Проведенные в последние 15–20 лет экспериментальные и теоретические исследования показали, что при повышении давления эти системы становятся необычайно сложными. Во-первых, в интервале давлений до 200 ГПа во всех ЩМ был открыт целый ряд структурных переходов из плотноупакованных высокосимметричных фаз в менее симметричные и менее компактные структуры. Электронная структура также претерпевает значительные изменения и не может быть описана в рамках модели квазисвободных электронов. В ряде случаев с ростом давления возникает

псевдощель на уровне Ферми и даже имеет место переход металл – диэлектрик.

Во-вторых, ЩМ с ростом давления проявляют необычные термодинамические свойства. Одно из самых ярких и неожиданных явлений — аномальное поведение кривых плавления в легких ЩМ литии и натрия. Как известно [2], аномальная кривая плавления имеет участки с отрицательным наклоном (уменьшение температуры плавления с ростом давления), где кристаллизация происходит с увеличением объема. Смена наклона кривой плавления означает существование максимума, в котором скачок объема между жидкостью и кристаллом равен нулю. При атмосферном давлении примерами таких аномальных веществ являются вода, Si, Bi, Se и др. Также давно известен двойной максимум на кривой плавления Cs, наблюдаемый в интервале давлений от 2 до 4 ГПа. Недавние экспериментальные исследования [11] продемонстрировали резкое падение температуры плавления Na от максимального значения 1000 К при ~30 ГПа до температур порядка комнатной при ~100 ГПа, т.е. более низких, чем точка плавления Na при атмосферном давлении (371 К). Натрий до сих пор остается единственной системой, в которой аномальное поведение кривой плавления наблюдается в столь широком диапазоне давлений и температур.

Позднее в Li также был экспериментально открыт [12] максимум на кривой плавления и последующее ее снижение до комнатных или, возможно, даже до более низких температур (~200 К) при 40 ГПа, что существенно ниже температуры плавления Li при атмосферном давлении, равной 454 К. Однако вид кривой плавления Li пока еще остается предметом дискуссий. Следует отметить, что в интервале давлений, где наблюдается аномальное плавление, в Li и Na происходят структурные переходы с одинаковой последовательностью основных фаз: из объемноцентрированной кубической (ОЦК) в гранецентрированную кубическую (ГЦК) и затем в низкосимметричную структуру cP16. Фазовым границам отвечают тройные точки на кривой плавления, что, наряду с сильными качественными различиями электронных и фононных спектров этих фаз, значительно

осложняет экспериментальный и теоретический анализ процесса плавления в Li и Na.

Сложный и многосторонний характер явлений, непосредственно связанных с плавлением при высоких давлениях (электронная структура, фононный спектр, тепловые колебания атомов, структурные переходы в твердой фазе), требует использовать для их анализа подход, описывающий эти явления на единой основе. Расчеты свойств конденсированного состояния «из первых принципов» являются наиболее естественной теоретической базой для такого анализа.

К моменту начала настоящих диссертационных исследований было опубликовано несколько работ, в которых были сделаны попытки рассчитать кривые плавления Na и Li при высоких давлениях. Вычисление температуры плавления производилось в них либо на основе расчетов фононных спектров из первых принципов [33, 34], либо с помощью первопринципной молекулярной динамики [34–37, 45–47]. Однако общее согласие полученных результатов с экспериментом оказалось недостаточно хорошим, особенно при высоких давлениях. Следует отметить, что перечисленные работы не дают ясного представления о физических причинах аномального поведения кривых плавления Na и Li.

Сложившаяся ситуация сделала актуальным проведение комплексных первопринципных исследований электронных и фононных спектров, а также структурных фазовых переходов в Li и Na в широком интервале давлений и температур, что и составило содержание настоящей работы. Для понимания роли ангармонических взаимодействий было выполнено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование поведения натрия вблизи температуры плавления. В отличие от первопринципных расчетов, выполняемых при $T = 0$ К, данное исследование акцентировало внимание на зависимости свойств твердого тела от температуры, что важно для применения первопринципных расчетов ко многим проблемам материаловедения. По этой причине выполненное в диссертации теоретическое исследование плавления легких ЩМ представляет интерес для широкого круга задач, выходящих за рамки физики высоких давлений.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей работы является всестороннее теоретическое изучение плавления легких ЩМ при высоких давлениях, выяснение его связи с электронной структурой и фононными спектрами ЩМ, а также с ангармонизмом колебаний кристаллической решетки.

Основными задачами исследования являлись:

1. Разработка теоретического подхода для исследования кривых плавления на основе первопринципных расчетов динамики решетки.
2. Применение разработанного подхода для расчета динамики решетки, кривых плавления и структурных переходов в Na и Li в широком диапазоне давлений и температур.
3. Исследование плавления Na методом первопринципной молекулярной динамики и сравнение результатов с квазигармоническим расчетом.
4. Разработка методики исследования динамики решетки на основе анализа пространственно-временных корреляций частиц по результатам молекулярно-динамического моделирования.
5. Применение разработанной методики для вычисления фононных спектров Na. Сравнение с результатами квазигармонического расчета с целью изучения роли ангармонизма.

Научная и практическая ценность результатов

В ходе выполнения диссертационных исследований был разработан подход, позволивший связать фононный спектр кристалла с его температурой плавления. Выполненные в настоящей работе первопринципные расчеты фононного спектра Na и Li в ОЦК и ГЦК фазах при различных степенях сжатия подтвердили эффективность такого подхода для анализа поведения температуры плавления в широком интервале давлений. Для более глубокого понимания роли ангармонизма проведено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование поведения Na при температурах до 1000 К и давлениях до 100 ГПа, которое дало результаты, близкие к экспериментальным. Сравнение частот колебаний решетки, полученных с

помощью молекулярно-динамического моделирования, с фононными спектрами, вычисленными в квазигармоническом приближении, позволило оценить вклад ангармонических взаимодействий в динамику решетки Na при высоких давлениях и температурах. Хорошее согласие результатов двух первопринципных подходов указывает на слабую роль ангармонизма в Na. К такому же выводу приводит и близкое совпадение температур плавления, определенных этими двумя методами. Использование в диссертационной работе описанных выше оригинальных подходов, а также проведение многочисленных первопринципных расчетов, установивших связь теории с экспериментом, определяет новизну полученных результатов. Разработанные методы вычисления температуры плавления важны для материаловедческих и геофизических исследований и определяют практическую значимость работы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработан подход к вычислению температуры плавления на основе первопринципных квазигармонических расчетов динамики решетки и критерия Линдемана. Вычислены кривые плавления натрия и лития в ОЦК и ГЦК фазах. Теоретическая кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом в широком диапазоне давлений (0–100 ГПа) и температур (300–1000 К). Установлено, что аномальный вид кривой плавления натрия объясняется сильным смягчением поперечной моды T_1 при сжатии и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.

2. Показано, что при давлениях 0–5 ГПа и 10–30 ГПа рассчитанная кривая плавления Li согласуется с экспериментом, а в интервалах 5–10 ГПа и 30–40 ГПа из-за динамической нестабильности решетки (при $T = 0$ К) необходим учет ангармонических эффектов. Построена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК в Li до 5 ГПа. Предсказано, что бóльшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы по сравнению с ОЦК приводит к подъему кривой плавления при 10 ГПа, который является продолжением линии перехода ОЦК–ГЦК. Предложенный вид фазовой диаграммы Li до 10 ГПа подтверждается новейшими экспериментальными данными.

3. Выполнено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование плавления Na с полным учетом ангармонизма. Вычисленная кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом и с нашим квазигармоническим расчетом, что указывает на малую величину ангармонических вкладов в термодинамические свойства Na вплоть до температур порядка температуры плавления.

4. Разработан способ расчета фононных спектров на основе анализа динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании. Полученные таким образом фононные частоты Na в различных точках p - T фазовой диаграммы хорошо согласуются с квазигармоническим расчетом и очень слабо зависят от температуры даже вблизи плавления. Это свидетельствует о слабом влиянии ангармонизма на динамику решетки Na как в области сильного смягчения фононных мод, так и при высоких температурах вблизи плавления.

Личный вклад автора.

Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и II Школа-семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», Звенигород, 2008 г.
2. 4th International Sakharov Conference on Physics, Moscow, 2009.
3. X и XI Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Сочи, 2008, 2010 гг.
4. VII и VIII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», Троицк, 2009, 2010 гг.

5. XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Москва, 2010 г.
6. V Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, 2011 г.
7. Научно-координационная сессия "Исследования неидеальной плазмы", Москва, 2010, 2011, 2012 гг.
8. 45-я и 46-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург, 2011, 2012 гг.
9. Hands-on Tutorial Workshop on Ab Initio Molecular Simulations, Berlin (Germany), 2011.

Публикации.

1. С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая, Е.Г. Максимов "Динамика решетки и особенности плавления щелочных металлов Li и Na", *Письма в ЖЭТФ*, **89**, в. 11, 688–693 (2009).
2. Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая "Первопринципные расчеты динамики решетки и фазовой диаграммы натрия при высоких давлениях и температурах", *Кристаллография*, **56**, в. 4, 725–728 (2011).
3. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин «Исследование особенностей динамики решетки и сегнетоэлектрического перехода в перовскитах с помощью молекулярно-динамического моделирования», *Кратк. сообщ. физ.*, в. **3**, 35–41 (2011).
4. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин «Особенности корреляционных функций смещений ионов в BaTiO₃. Расчет рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов», *ЖЭТФ* **142**, в. 2, 345–357 (2012).
5. С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая, Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов «Плавление и динамика решетки натрия при высоких давлениях. Расчет методом квантовой молекулярной динамики», *ЖЭТФ*, **142**, в. 1, 115–122 (2012).

Структура диссертации.

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований щелочных металлов при высоких давлениях и, в частности, результаты исследований плавления лития и натрия.

Во второй главе описываются теоретические и численные методы исследования фазовых переходов: теория функционала плотности (ТФП), метод линейного отклика в рамках ТФП, классическая и квантовая (первопринципная) молекулярная динамика.

В третьей главе представлены результаты первопринципных расчетов электронной структуры и динамики решетки легких ЩМ при высоких давлениях методом линейного отклика и основанное на них первопринципное исследование плавления в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана.

В четвертой главе приведены результаты исследования плавления и динамики решетки натрия с помощью первопринципного молекулярно-динамического моделирования в широком диапазоне давлений и температур, а также изучение влияния ангармонических эффектов на термодинамические свойства и динамику решетки Na.

В заключении перечислены основные результаты и выводы.

Глава 1

Исследования легких щелочных металлов при высоких давлениях. Обзор.

1.1. Общие положения

Долгое время считалось, что при больших сжатиях кристаллические вещества, как правило, переходят во все более и более плотно упакованные структуры. Значительные изменения претерпевает и их электронная структура, так что диэлектрики при повышении давления в конечном счете превращаются в металлы [1]. Действительно, переходы диэлектрик – металл экспериментально наблюдались при высоких давлениях для многих кристаллических веществ. К настоящему времени по данному вопросу накоплен большой объем экспериментальных данных. В частности, достаточно давно был обнаружен переход полупроводников IV группы в металлическое состояние при давлениях $p \sim 1 - 10$ ГПа [3]. По мере развития экспериментальной техники, позволяющей получать все более и более высокие давления, у многих классических диэлектриков, таких как молекулярные кристаллы (I_2), инертные газы (Xe), полупроводники из группы VIa (S, Se, Te) и др., были также обнаружены переходы в металлические фазы [4, 5]. Интересно отметить, что некоторые из этих «новых» металлов переходят при высоком давлении в сверхпроводящее состояние [1].

Однако далеко не всегда тенденция к превращению сильно сжатых диэлектриков в металлы проявляется так очевидно. В этом отношении весьма показательна история изучения кристаллического водорода при повышении давления. Еще в 30-х годах прошлого века были проведены расчеты, согласно которым при высоких давлениях молекулярный водород может перейти в атомарное металлическое состояние [6] и стать высокотемпературным сверхпроводником. Позднее были выполнены более детальные расчеты структуры гипотетического металлического водорода [7]. В них было установлено, что простые высокосимметричные структуры в металлической фазе водорода динамически неустойчивы вплоть до очень больших давлений

~20 Мбар. При более низких давлениях минимальной энергией обладают сложные анизотропные структуры. Это позволило авторам работы [7] предположить, что при сверхвысоких давлениях металлический водород вообще может быть жидким. Следует отметить, что надежные экспериментальные данные о переходе водорода в металлическое состояние в настоящее время все еще отсутствуют. В работе [32] сообщалось об экспериментальном наблюдении металлизации водорода при 2,3 Мбар, однако подтверждение этих результатов другими авторами отсутствует.

Щелочные металлы являются одним из наиболее популярных объектов исследования в физике высоких давлений. При нормальном давлении ЩМ являются простыми s – металлами, их поверхности Ферми по форме очень близки к сфере. Поэтому эти металлы долгое время рассматривались как системы, хорошо описываемые моделью квазисвободных электронов с почти параболическим законом дисперсии. При этом считалось, что основные электронные свойства ЩМ можно описать с помощью теории феноменологического псевдопотенциала, причем для достижения хорошей точности достаточно ограничиться вторым порядком теории возмущений по псевдопотенциалу [1]. Рассчитанные таким образом фононные спектры ЩМ показали достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными [8]. В рамках данного метода для легких ЩМ (лития и натрия) и тяжелых ЩМ (калия, рубидия и цезия) были вычислены энергии нескольких простых кристаллических структур. Было найдено, что для Li и Na при нулевом давлении и температуре энергетически самой выгодной является гексагональная решетка с плотной упаковкой (ГПУ), а для K, Rb и Cs – плотноупакованная ромбоэдрическая структура [8]. Согласно экспериментальным данным, при низких температурах Li действительно кристаллизуется в близкую к ГПУ ромбоэдрическую структуру, обозначаемую как hR9, а ОЦК фаза возникает лишь при температурах ~70 К [22]. В то же время для Na, а также K, Rb и Cs, основным состоянием при низких температурах остается ОЦК фаза. Стоит отметить, что расчетные разности полных энергий этих структур были очень малы (порядка ~ 1

млрдб. ≈ 160 K), поэтому подобное расхождение с экспериментом не считалось существенным [1].

Как уже упоминалось, в соответствии с классическим подходом ЩМ с увеличением давления должны становиться все более «хорошими» металлами, а их кристаллическая структура, которая уже при нормальном давлении является высокосимметричной, не должна существенно изменяться при возрастании давления. Однако экспериментальная ситуация в последние 15–20 лет оказалась намного более сложной и запутанной. Стало понятно, что эти металлы далеко не так «просты»: в интервале давлений до 200 ГПа во всех щелочных металлах был открыт целый ряд структурных переходов из плотноупакованных высокосимметричных фаз в менее симметричные и менее компактные структуры, причем эти переходы не описываются в рамках теории возмущений по слабому псевдопотенциалу (см., например, [1]).

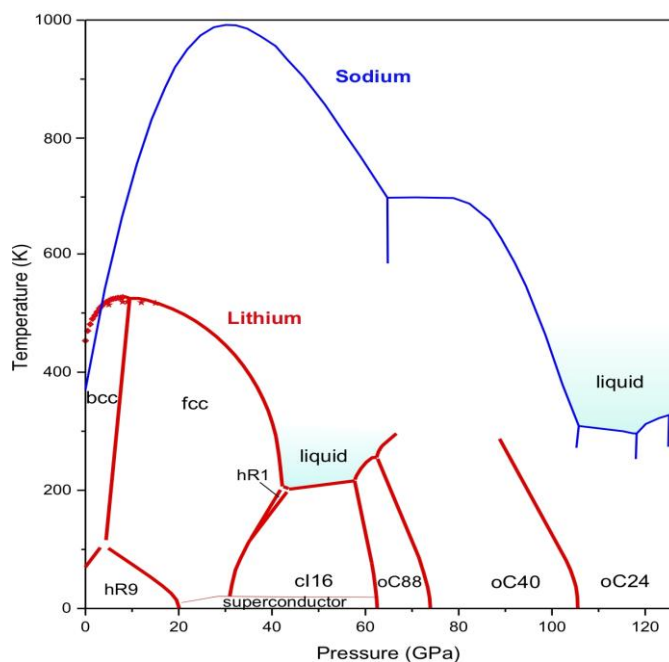


Рис. 1.1. Фазовые диаграммы Na и Li по результатам экспериментов [11, 12]
(O. Degtyareva, <http://www.esrf.eu/news/general/lithium-surprises/>)

Исследования термодинамических свойств щелочных металлов под давлением, в частности температуры плавления T_m , также имеют давнюю историю (см., например, [2, 10]). В ранних работах подтверждались

устоявшиеся представления о щелочных металлах. Например, в [2] было показано, что при относительно низких давлениях (порядка нескольких ГПа) температура плавления натрия ведет себя как в простых классических системах типа аргона, т. е. монотонно возрастает с ростом давления. Однако полученные недавно экспериментальные данные по плавлению натрия и лития совсем не укладываются в эту картину (см. рис. 1.1). В натрии было обнаружено аномальное поведение кривой плавления (продолжительное падение) в очень широком интервале давлений и температур, не наблюдавшееся ранее ни в одном веществе [11]. В литии также было открыто существенное уменьшение температуры плавления с ростом давления [12].

Более подробно обзор экспериментальных исследований структурных переходов легких ЦМ при высоких давлениях будет дан в разделе 1.2, а обзор теоретических исследований данных явлений - в разделе 1.3. Разделы 1.4 и 1.5 содержат, соответственно, описание экспериментальных данных и теоретических расчетов кривых плавления Na и Li.

1.2. Экспериментальные исследования фазовых переходов в ЦМ при высоких давлениях

До конца 1970-х годов исследования веществ при высоких давлениях в условиях статического сжатия проводились в металлических и твердосплавных камерах. За последние 30 лет удалось значительно продвинуться в область более высоких давлений благодаря появлению и развитию техники алмазных наковален и мощных синхротронных источников рентгеновского излучения. С появлением тонких методов обработки рентгенограмм стало возможно исследовать при высоком давлении вещества с очень сложной кристаллической структурой. Применение техники алмазных наковален позволило исследовать и многие другие физические свойства сжатого вещества: оптические спектры, электропроводность, магнитную восприимчивость и т. д. [1].

Другим способом получения высоких давлений является динамическое сжатие образца с помощью ударных волн. Эта техника позволяет получать

значительно более высокие давления, чем статическое сжатие в алмазных наковальнях. При этом, однако, возникает множество экспериментальных трудностей, связанных с коротким временем проведения измерений, необратимостью самого процесса сжатия, вероятностью нагревания вещества до очень высоких температур, что может привести к плавлению образца и т. п. [1].

Экспериментальные исследования ЩМ при высоких давлениях, в результате которых были обнаружены сложные низкосимметричные фазы, а также аномальное поведение кривых плавления Li и Na, были проведены с помощью алмазных наковален. При этом пришлось преодолеть экспериментальные трудности, связанные с высокой химической активностью элементов I группы, особенно лития. В случае лития возникают дополнительные трудности, связанные с тем, что атом этого элемента имеет всего три электрона (один валентный 2s-электрон и два 1s-электрона остова), что делает рассеяние рентгеновских лучей очень слабым. Изложим кратко основные экспериментальные результаты, полученные для Li, Na, K, Rb, Cs.

Как уже отмечалось, при низких давлениях и комнатной температуре все ЩМ имеют ОЦК структуру, причем в случае Li при понижении температуры происходит структурный переход в фазу hR9. С ростом давления у всех ЩМ происходит переход в ГЦК структуру, который можно рассматривать как “естественный” переход в более плотно упакованную структуру под действием давления. У Li он происходит при 7.5 ГПа [38], у Na - при 65 ГПа [72], у K - при 11.5 ГПа [44], у Rb - при 7 ГПа [49], у Cs - при 2.3 ГПа [50]. Однако при дальнейшем повышении давления эта “естественная” тенденция нарушается и все ЩМ переходят в более сложные и менее симметричные структуры: Li при 39 ГПа [23], Na при 103 ГПа [72], K при 19 ГПа [54], Rb при 13 ГПа [74], Cs при 4.2 ГПа [81]. Остановимся подробнее на результатах последних измерений ЩМ Li и Na в области более высоких давлений, где наблюдается упомянутые переходы в сложные низкосимметричные структуры.

Экспериментальная фазовая диаграмма Na представлена на рис. 1.2. При 103 ГПа у Na, находящегося в ГЦК фазе, происходит переход в более

сложную структуру cI16, имеющую 16 атомов в элементарной ячейке, которую можно представить как сверхъячейку $2 \times 2 \times 2$ на основе слегка искаженной ОЦК структуры [16, 17]. Далее, при 118 ГПа следует переход в простую орторомбическую структуру oP8 [17, 18]. При более высоких температурах в области давлений 116 - 125 ГПа были обнаружены четыре крайне сложные и низкосимметричные структуры с более чем 50 атомами в элементарной ячейке [17]. При давлении 125 ГПа и комнатной температуре фаза oP8 переходит в очень экзотическую композитную структуру (так называемую host-guest structure) tI19 [17, 18], аналогичную ранее обнаруженной в рубидии в интервале давлений 17 – 20 ГПа [15]. Наконец, согласно последним теоретическим и экспериментальным исследованиям, при давлении $p \sim 200$ ГПа (это соответствует ~ 5 кратному сжатию по объему) происходит переход в фазу hP4, которая является диэлектрической и даже прозрачной для видимого света [20].

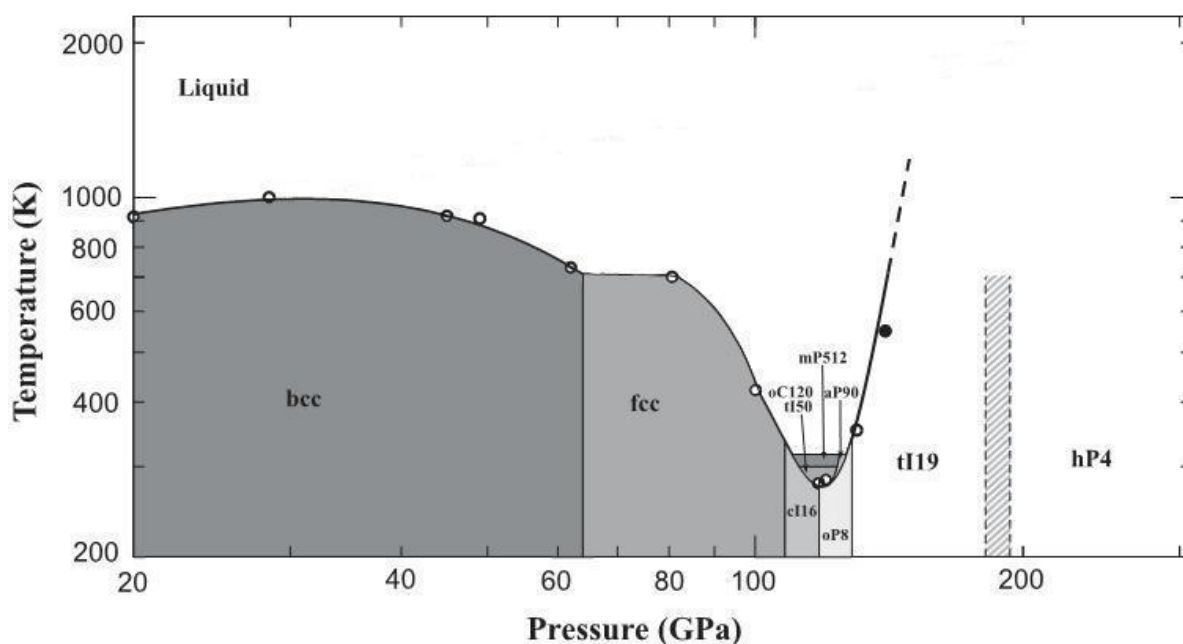


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма Na [19].

Экспериментальная фазовая диаграмма Li представлена на рис. 1.3. При давлении $p \sim 40$ ГПа у Li, находящегося в ГЦК фазе, происходит переход сначала в фазу hR1, а затем в фазу cI16 [23], знакомую нам по фазовой диаграмме натрия. Фазовая диаграмма за пределами фазы cI16 была

экспериментально исследована только в последние годы. Были обнаружены два новых фазовых перехода при 69 и 86 ГПа [24] и было установлено, что эти две фазы являются полупроводящими с сопротивлением на несколько порядков больше, чем у металлической фазы cI16 [25]. В недавно опубликованной работе [12] были достигнуты беспрецедентные величины давлений (до 130 ГПа) и температур (от 77 до 300 К) для лития и обнаружены три очень сложные структуры, содержащие соответственно 88, 40 и 24 атома в элементарной ячейке (oC88, oC40 и oC24).

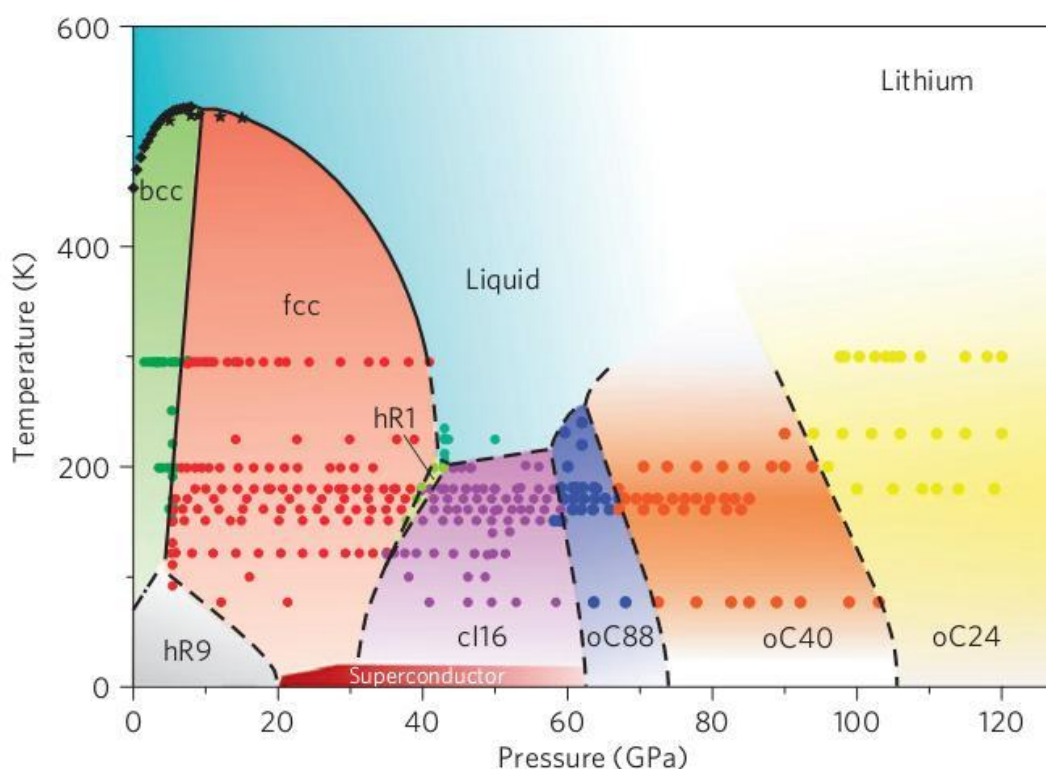


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма Li [12].

1.3 Теоретические исследования электронной структуры и фазовых переходов в ЦМ при высоких давлениях.

Прежде чем переходить к опубликованным результатам теоретических исследований, остановимся кратко на одном принципиальном вопросе о поиске наиболее устойчивой структуры при заданном давлении и температуре. Определение наиболее стабильной кристаллической структуры

при заданном p и $T = 0$ К сводится к поиску структуры, отвечающей минимуму энтальпии, а при ненулевой температуре – свободной энергии Гиббса. Расчет данных термодинамических потенциалов может быть проведен в рамках теории функционала плотности (ТФП) и будет более подробно описан в разделе 2.3.

Из раздела 1.2 видно, что щелочные металлы при высоком давлении могут иметь очень сложную кристаллическую структуру. Поиск среди таких сложных структур фазы, отвечающей минимуму термодинамического потенциала, требует перебора огромного числа вариантов. Большой прогресс в этом вопросе был достигнут за счет использования эволюционного алгоритма поиска структур, который оптимизирует перебор вариантов и кардинально снижает объем вычислений. Данный подход был реализован в программном пакете USPEX [20, 26]. С его помощью был предсказан ряд новых фаз высокого давления, обнаруженных затем на эксперименте [20, 26].

Другой способ исследования структурных переходов основан на детальном изучении мод решеточных колебаний, одна из которых (мягкая фононная мода) при высоком давлении индуцирует структурный фазовый переход. Понижение частоты этой моды способствует увеличению амплитуды смещений атомов и указывает на близость фазового перехода. Стоит отметить, что понижению частоты данной моды ниже нуля зачастую сопутствует неустойчивость по одной из упругих постоянных. В работе [27] был исследован первый структурный переход ОЦК – ГЦК во всех щелочных металлах. Было показано, что смягчение поперечных фононов в направлении $[110]$ (Γ -N) вблизи середины зоны Бриллюэна сопровождается неустойчивостью тетрагонального модуля сдвига C' во всех щелочных металлах, что приводит к неустойчивости ОЦК фазы и структурному переходу в ГЦК фазу [27]. При дальнейшем сжатии ГЦК структура всех щелочных металлов становится динамически неустойчивой, что обусловлено смягчением нижней поперечной фононной моды в направлении $[110]$ (Γ -K) [28].

Было предпринято много теоретических попыток объяснить структурные переходы в ЦМ изменениями электронной структуры,

вызванными повышением давления. Отметим, что в Li и Na непосредственно над уровнем Ферми находятся незаполненные электронные p-состояния, а в K, Rb и Cs – d-состояния. По этой причине изменение электронной структуры легких ЦМ при повышении давления можно охарактеризовать посредством электронного s – p перехода, а тяжелых ЦМ – с помощью s – d перехода [66, 68]. Выход электронных p- и d- состояний на уровень Ферми при сжатии объясняется тем, что состояния с ненулевыми угловыми моментами более локализованы и меньше подвержены действию давления, чем s – состояния. Описанные электронные переходы не являются скачкообразными. Например, при s – p переходе в Li с ростом давления происходит непрерывное заполнение p – зоны с одновременным опустошением s – зоны [1]. В работе [27] была сделана попытка связать структурный переход ОЦК – ГЦК в Li и тяжелых ЦМ с электронными s – p и s – d переходами, соответственно, а также с касанием поверхностью Ферми границы зоны Бриллюэна в точке N. В работе [28] был сделан вывод, что для описания следующего перехода ГЦК–низкосимметричные фазы в Li и тяжелых ЦМ важно учитывать как фононную, так и электронную нестабильность, связанную с возникновением нестинга на поверхности Ферми. Однако в случае Na такие объяснения не работают, поскольку поверхность Ферми этого металла остается сферической вплоть до больших давлений (120 ГПа), а электронный переход s – p типа проявляется заметно слабее [27, 28].

Теоретическое предсказание перехода ЦМ в сложные низкосимметричные фазы было впервые сделано для лития в работе [29] и развито в последующих работах (см., например, [30, 82, 83]). У стабильной структуры при заданных внешних условиях должна быть минимальной соответствующая свободная энергия, которая состоит из двух частей: полная электронная энергия, связанная с одночастичными состояниями уравнений Кона – Шэма, и электростатическая энергия, связанная с распределением электронной и ионной плотностей. При нормальных условиях размер ионных ядер относительно мал, валентные электроны почти свободны, и электронная структура почти не зависит от расположения ионов. Таким образом, данные две составляющие энергии можно разделить. Перестройка ионной структуры

минимизирует электростатический член, стимулируя переход в плотноупакованное состояние. При повышении давления эффективное взаимодействие между электронами и ионами возрастает, и электронная составляющая полной энергии становится чувствительной к изменению структуры. В этот момент может произойти искажение структуры, понижающее симметрию системы. Существует несколько качественных объяснений описанного понижения симметрии структуры, таких как механизмы типа Пайерлса, Юма – Розери и др. [30]. Суть их заключается в том, что при искажении структуры форма первой зоны Бриллюэна (ЗБ) становится менее симметричной, поверхность Ферми приближается к граням ЗБ, что существенно меняет зонную структуру вблизи уровня Ферми. В результате заполненные электронные уровни могут опуститься вниз, а незаполненные – подняться. Если энергетический выигрыш от этого эффекта превзойдет изменение в электростатической составляющей энергии, то данное искажение структуры действительно произойдет. При этом электронная плотность состояний на уровне Ферми заметно уменьшается (появляется “псевдощель”) [30]. Следует отметить, что более детальная природа описанных переходов до сих пор остается неясной, а предсказания на основе перечисленных моделей имеют качественный характер. Более точное количественное описание структурных переходов под давлением может быть получено с помощью первопринципных расчетов электронной структуры методом функционала плотности (см. разделы 2.1-2.3).

1.4. Кривая плавления Na.

До недавнего времени кривая плавления натрия была экспериментально измерена в интервале давлений до 11 ГПа [10]. Лишь в 2005 г. появились результаты измерений кривой плавления Na вплоть до очень больших давлений порядка 130 ГПа [11]. На рис. 1.4 показаны результаты этих экспериментов, а также расчетные данные, полученные в теоретических работах [33-34, 36]. Было экспериментально обнаружено аномальное поведение кривой плавления $T_m(p)$ натрия, а именно: очень высокое значение

$T_m \sim 1000$ К в точке максимума при $p \sim 30$ ГПа и последующее ее снижение до комнатных температур при 120 ГПа. Таким образом, падение T_m начинается в ОЦК фазе и продолжается в ГЦК фазе, а при $p > 120$ ГПа температура плавления снова начинает расти. Особый интерес представляет то обстоятельство, что при давлении ~ 115 ГПа, после перехода из ГЦК фазы в менее симметричную структуру cI16, T_m составляет около 300 К, что ниже точки плавления Na при нормальном давлении (≈ 371 К). Отметим, что ранее аномальное плавление в столь широком интервале давлений и температур не наблюдалось ни в одном веществе. Например, для воды диапазон давлений с отрицательным наклоном кривой плавления составляет 0.2 ГПа, а для алмазной фазы кремния – 10 ГПа [31].

Одним из наиболее точных подходов к расчету кривой плавления является метод, основанный на вычислении свободных энергий твердой и жидкой фаз, когда температура плавления T_m как функция давления определяется из условия их равенства. Однако вычисление свободной энергии жидкой фазы с использованием первопринципных расчетов является достаточно трудоемким. Другим достаточно точным методом является двухфазное моделирование. Он заключается в том, что в моделируемом объеме вещества изначально находятся как твердая, так и жидкая фазы одновременно. Если заданные значения давления и температуры не лежат в точности на кривой плавления $T_m(p)$, то в процессе моделирования одна из фаз в конечном счете исчезнет, и вся ячейка будет содержать только вещество другой фазы. Если же обе фазы “выживают” в течение длительного времени, то данные значения давления и температуры как раз соответствуют кривой плавления. Следует отметить, что применение этих методов в рамках первопринципных расчетов до сих пор требует значительных времен расчета. По этой причине до настоящего времени не опубликовано работ, в которых описанные методы применялись бы для расчета кривой плавления Na при больших давлениях.

Было выполнено несколько первопринципных исследований, в которых были сделаны попытки объяснить аномальное поведение кривой плавления Na, используя другие критерии плавления. В работах [33] и [34] для

вычисления температуры плавления использовался расчет фононных спектров “из первых принципов” и эмпирический критерий Линдемана, который позволяет определить точку плавления, используя лишь информацию о твердой фазе. Несмотря на то, что были качественно подтверждены наличие максимума на кривой плавления и ее дальнейшее понижение с ростом давления, количественные результаты [33, 34] оказались неудовлетворительными. Можно сказать, что в обоих расчетах кривая плавления получилась слишком “плоской” по сравнению с экспериментом: в [33] диапазон температур плавления при давлении от 0 до 100 ГПа составлял 300 – 600 К, а в [34] 700 – 1000 К. Возможные причины возникновения такого несоответствия с экспериментом будут обсуждены в главе 3 при анализе результатов наших расчетов.

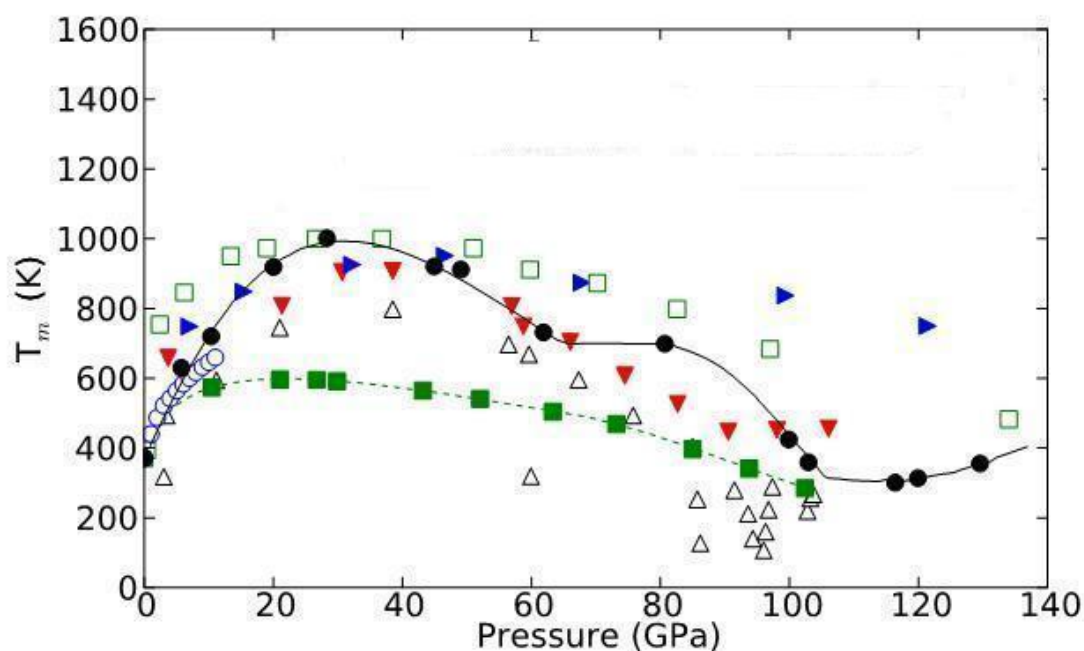


Рис. 1.4. Экспериментальные и теоретические исследования кривой плавления Na (из обзора [30])

- △ △ МД моделирование [36] – нижняя граница
- ▼ ▼ МД моделирование [36] – верхняя граница
- ■ Расчет [33] с использованием критерия Линдемана
- ▶ ▶ Расчет [34] с использованием критерия Линдемана
- □ МД моделирование [34]
- ○ Эксперимент [10]
- ● Эксперимент [11]

В работах [34-37] для исследования плавления Na использовался еще один метод определения температуры плавления, основанный на первопринципном численном молекулярно-динамическом (МД) моделировании (см. раздел 2.5). Данный метод заключается в том, что система, изначально находящаяся в кристаллическом состоянии, постепенно “нагревается”, и в некоторый момент времени переходит в жидкое состояние, что позволяет определить ее температуру плавления. Результаты, полученные в рассмотренных работах, с разной степенью точности воспроизводят экспериментальные данные (см. рис. 1.4). В работе [36] демонстрируются результаты, наиболее близкие к экспериментальным, однако даже в ней при некоторых давлениях величина отклонений достаточно значительная.

Наклон кривой плавления определяется уравнением Клапейрона–Клаузиуса в соответствии с которым

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (1.1)$$

описывающим линию равновесия двух фаз (здесь ΔV и ΔS — соответственно скачки объема и энтропии при плавлении). Отрицательная барическая производная температуры плавления, $dT_m/dp < 0$, означает, что жидкая фаза данного вещества обладает большей плотностью, чем твердая. В упомянутых выше работах [35, 36] для установления причин аномального плавления Na основное внимание уделялось изучению локальной структуры жидкой фазы с целью выяснения ее связи с плотностью. Рассмотрим более подробно результаты, полученные в данных работах.

В работе [35] было установлено, что сжимаемость жидкой фазы Na при $p=0$ значительно превосходит сжимаемость твердой фазы, и это соотношение сохраняется при повышении давления. Начиная с некоторого давления жидкая фаза становится более плотной, чем твердая, что говорит о начале аномального поведения кривой плавления.

В работе [36] было проведено более глубокое исследование структурных и электронных свойств твердой и жидкой фаз Na под давлением, причем значительное внимание было уделено изменениям во второй

координационной сфере. Было сделано предположение, что расплавленные металлы имеют локальный порядок, схожий с локальным порядком в соответствующих кристаллических структурах ниже точки плавления [38]. При этом в жидкости при конечных температурах флуктуации приводят к постепенному структурному переходу. По этой причине такие переходы могут начаться при давлениях, меньших, чем давления соответствующих структурных переходов в кристаллическом состоянии. Если структурные переходы в кристаллическом состоянии приводят ко все более компактным структурам, то это открывает возможность для аномального поведения (падения) кривой плавления. В работе [36] в жидкой фазе Na не было найдено заметных изменений в первой координационной сфере. При этом первые координационные сферы ОЦК и ГЦК фаз одинаковой плотности также остаются практически идентичными с ростом температуры. Однако вторая координационная сфера ГЦК структуры оказалась более сжатой по сравнению с ОЦК, что также наблюдается в жидкости между 0 и 60 ГПа. Таким образом, этот переход в жидкости можно охарактеризовать как подобный ОЦК – ГЦК переходу, и он отвечает за изменение наклона кривой плавления. В области стабильности ГЦК фазы (65 – 103 ГПа) было предложено объяснение аномального поведения кривой плавления с помощью перехода жидкости в структуру с локальным порядком, подобным структуре cI16, являющейся стабильной кристаллической структурой Na начиная с 103 ГПа. Также было обнаружено появление “псевдощели” в жидкой фазе, аналогичное подобному явлению в кристаллической фазе cI16.

В совсем недавно вышедших работах [39, 40] для описания структуры Na был предложен межатомный потенциал, полученный методом нейронных сетей. Было показано, что его использование позволяет с большой точностью воспроизвести результаты первопринципных расчетов жидкой и твердой фаз Na в интервале давлений 0 – 140 ГПа [39], при этом значительно сокращается время вычислений. В работе [40] была вычислена фазовая диаграмма Na. Кривая плавления, полученная описанным выше методом постепенного нагрева системы до наступления плавления, хорошо согласуется с соответствующим первопринципным расчетом [37], хотя сравнение с

экспериментом указывает на некоторые расхождения. В этой работе были также проведены исследования структуры жидкости, предложенные в [36]. Однако, в отличие от [36], не было найдено значительных изменений в структуре жидкости в интервале 0 - 140 ГПа вдоль вычисленной кривой плавления. В рамках теории функционала плотности в работе [40] были выполнены расчеты электронной плотности состояний различных структур жидкости, полученных в ходе моделирования. Результаты также не подтвердили открытия “псевдощели”, найденного в работе [36].

В заключение стоит отметить, что в описанных выше работах общее согласие результатов расчета кривой плавления Na с экспериментом оказалось недостаточно хорошим, особенно при высоких давлениях. Кроме того, все перечисленные работы не дают ясного представления о физических причинах аномального поведения кривой плавления Na. Это и послужило причиной проведения исследований, описанных в настоящей работе.

1.5. Кривая плавления Li.

В данном разделе приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований кривой плавления Li, имеющихся на момент проведения исследований в данной диссертационной работе. Более поздние результаты и их обсуждение приводятся в разделе 3.4.

Экспериментальные исследования кривой плавления Li являются особенно трудными из-за высокой химической активности Li при больших температурах и давлениях. В 2010 году такие исследования были проведены до давления 15 ГПа [43], при этом они подтвердили ранние результаты, относящиеся к области низких давлений [41, 42]. Только в 2011 году кривая плавления Li была измерена с хорошей точностью вплоть до давления 70 ГПа, и температуре до 300 К [12] (см. рис. 1.3). При нормальных условиях температура плавления Li составляет 450 К. При низких давлениях она ведет себя “нормально”, т. е. монотонно возрастает с ростом давления. При 10 ГПа температура плавления достигает 520 К. Стоит отметить, что при таких температурах структурный переход ОЦК – ГЦК при 7.5 ГПа

экспериментально не наблюдается [43], что может означать повышение давления, при котором происходит данный переход, с ростом температуры. При дальнейшем повышении давления кривая плавления Li, как уже отмечалось, начинает резко падать и при давлении ~40 ГПа на границе стабильности ГЦК фазы достигает значений ~200 К, что является аномально низким значением для температуры плавления. Затем, при более высоких давлениях, в области стабильности структуры cP16 кривая плавления снова начинает расти.

В работе [33] были проведены теоретические расчеты кривой плавления Na с помощью критерия Линдемана. В этой работе были упомянуты также результаты аналогичных расчетов для Li. Полученная кривая плавления оказалась очень плоской и не имеет максимума. Отметим, что это не согласуется с более поздними экспериментальными результатами [12]. Таким образом, в отличие от Na, во время выполнения диссертационной работы отсутствовало даже качественное описание кривой плавления Li с применением критерия Линдемана.

В работе [45] для изучения плавления Li при высоких давлениях был использован метод первопринципной молекулярной динамики в совокупности с уже упоминавшимся в разделе 1.4 методом постепенного «нагрева» системы. Были оценены температуры плавления при нескольких давлениях, соответствующих области стабильности Li в ОЦК, ГЦК и cP16 структурах, результаты представлены на рисунке 1.5. Полученная кривая плавления оказалась достаточно плоской в ОЦК фазе, однако затем она резко возрастает до максимальных значений ~650 К при давлении ~20 ГПа, что находится в области стабильности ГЦК фазы. При дальнейшем повышении давления кривая плавления резко падает и достигает минимума при давлениях порядка 60 ГПа, отвечающих области стабильности фазы cP16. Таким образом, несмотря на полученное в работе [45] значительное падение кривой плавления Li в ГЦК фазе, численные значения температуры плавления при 40 ГПа (500–550 К) значительно превосходят опубликованные впоследствии экспериментальные данные [12, 48] (200–300 К).

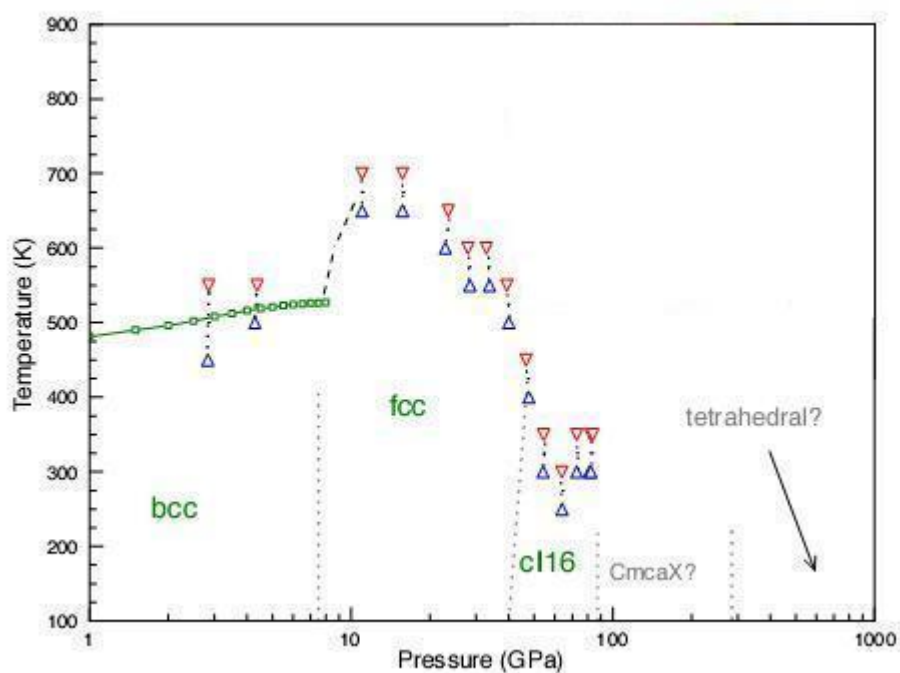


Рис. 1.5. Теоретический расчет кривой плавления Li (из работы 45).

В работе [45] была также предпринята попытка исследовать структуру жидкости в Li при высоких давлениях. С помощью изучения парной корреляционной функции $g(r)$, а также среднего углового распределения ближайших соседей при температуре 1000 К было обнаружено три диапазона давлений, в которых можно определить различные структуры жидкости. В первом интервале давлений при $p < 23$ ГПа ($r_s > 2.6$) жидкость постепенно переходит от ОЦК- к ГЦК-подобной структуре. Во втором диапазоне при 23 ГПа $< p < 150$ ГПа ($2.05 < r_s < 2.6$) координационное число постепенно уменьшается и жидкость приобретает cI16 – подобный локальный порядок. В третьем диапазоне при $p > 150$ ГПа ($r_s < 2.05$) первая координационная сфера изменяется таким образом, что в конечном счете она начинает содержать только четыре ближайших соседа, причем они расположены в вершинах тетраэдра относительно заданного иона. Однако к настоящему времени не существует экспериментального подтверждения такого изменения структуры жидкой фазы Li, а также связи ее с наблюдаемым аномальным поведением кривой плавления. Кроме того, недавно проведенные теоретические расчеты [46] свидетельствуют об отсутствии каких-либо серьезных структурных изменений жидкой фазы Li. Таким образом, объяснение аномального

плавления в Li структурными переходами в жидкости пока остается дискуссионным вопросом.

После появления экспериментальных данных [12] можно сказать, что результаты моделирования [45] качественно воспроизводят кривую плавления Li в диапазоне давлений 0 – 50 ГПа, однако точность этих расчетов, особенно в области максимума, оказалась недостаточной. Как и в случае Na, в результате первопринципного МД моделирования не были найдены причины аномального поведения кривой плавления Li. Кроме того, остается невыясненным поведение кривой плавления в области перехода ОЦК – ГЦК.

Глава 2

Методы численных расчетов «из первых принципов».

В настоящей главе представлены теоретические и расчетные методы, использованные в диссертационной работе для исследования поведения легких щелочных металлов при высоких давлениях. Теоретическую основу расчетных методов составляет широко используемый метод функционала плотности, описанный в п. 2.1. Он позволяет с высокой точностью рассчитать полную энергию и уравнение состояния системы при $T = 0$ К. Для изучения поведения металлов при ненулевой температуре необходимо учесть вклад тепловых колебаний атомов и перейти от полной энергии системы E_{tot} к ее свободной энергии $F = E_{\text{tot}} - TS$. В настоящем исследовании для описания колебаний решетки и дальнейшего расчета различных физических свойств металлических систем используется два подхода: (а) вычисление «из первых принципов» динамической матрицы и расчет с ее помощью фононного спектра (п. 2.2, 2.3) и (б) численное моделирование методом первопринципной молекулярной динамики (п. 2.4 – 2.6).

2.1. Теория функционала плотности.

Наиболее эффективным подходом к расчету электронной структуры, а также динамики решетки кристаллов является метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хоэнберга и Шэма [51, 52]. Суть данного метода определяется следующей теоремой: энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов в поле атомных ядер является однозначным функционалом распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ (функционал Кона-Шэма). При варьировании $\rho(\mathbf{r})$ этот функционал достигает своего экстремума (минимума), равного энергии основного состояния системы, на правильном распределении электронной плотности. Это положение можно записать в виде следующего условия:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.1)$$

Систему взаимодействующих электронов с плотностью $\rho(\mathbf{r})$ удобно представить в виде системы невзаимодействующих электронов, имеющих ту же плотность $\rho(\mathbf{r})$, помещенных в некоторый эффективный потенциал $V_{eff}(\mathbf{r})$. Тогда электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ можно представить в виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.2)$$

где $\psi_i(\mathbf{r})$ - волновые функции заполненных одноэлектронных состояний.

После этого функционал электронной плотности можно записать в виде:

$$\begin{aligned} E_{tot}[\{\psi_i\}] = & 2 \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right] d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \\ & + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

В данном выражении первое слагаемое представляет из себя кинетическую энергию электронов, второе - кулоновскую энергию взаимодействия электронов и ядер ($V_{ion}(\mathbf{r})$ - статический электрон-ионный потенциал), третье - кулоновскую (хартриевскую) энергию взаимодействия электронов между собой. Слагаемое $E_{xc}[\rho]$ — обменно-корреляционная энергия взаимодействующих электронов, а $E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})$ - энергия, связанная с прямым кулоновским взаимодействием между ядрами (или ионами), которые находятся в положениях $\{\mathbf{R}_I\}$. Стоит отметить, что в данном выражении кинетическая энергия электронов записана в виде:

$$T = 2 \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right] d^3\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

отвечающем кинетической энергии невзаимодействующих электронов. Остальная часть кинетической энергии, связанная со взаимодействием электронов, отнесена к обменно-корреляционной энергии.

Итак, для вычисления полной энергии системы необходимо определить набор волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$, которые минимизируют функционал Кона-Шэма. Они определяются из условия (2.1), которое с учетом выражений (2.2) и (2.3), может быть записано в виде уравнений Кона-Шэма:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

где $\psi_i(\mathbf{r})$ - волновая функция электронного состояния i , ε_i - собственное значение уравнения Кона-Шэма, а $V_H(\mathbf{r})$ - потенциал Хартри для электронов:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.6)$$

Обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}(\mathbf{r})$ определяется функциональной производной:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

Уравнения Кона-Шэма (2.5) должны быть решены самосогласованно, т. е. электронная плотность (2.2), зависящая от волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$, должна создавать потенциалы $V_H(\mathbf{r})$ и $V_{xc}(\mathbf{r})$, которые при подстановке в уравнение (2.5) приводили бы к тем же волновым функциям $\psi_i(\mathbf{r})$.

Приближения для обменно-корреляционной энергии

1. Приближение локальной плотности (LDA). Наиболее простым способом расчета обменно-корреляционной энергии является локальное приближение [53]. В нем предполагается, что плотность обменно-корреляционной энергии в точке \mathbf{r} (ей отвечает электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$) равна плотности обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе с той же плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Таким образом:

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.8)$$

и

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial [\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.9)$$

где

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ - обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью ρ , приходящаяся на один электрон. Достаточно точное выражение для обменно-корреляционной энергии было получено в работе [53], в которой использовались результаты расчета квантовым методом Монте-Карло.

2. Обобщенное градиентное приближение (GGA). Более точным приближением для обменно-корреляционной энергии является обобщенное градиентное приближение (GGA). В этом случае обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \quad (2.11)$$

Для расчета твердых тел часто используется конкретная форма приближения GGA, предложенная Perdew и др. в работе [55].

Следует отметить, что описание обменно-корреляционных эффектов в приближениях LDA и GGA плохо подходит для тех систем и подсистем, где приближение невзаимодействующего электронного газа с медленно меняющейся плотностью некорректно. Примерами таких систем являются: электронный вигнеровский кристалл; системы с преобладанием ван-дер-ваальсовых (т. е. поляризационных) взаимодействий неперекрывающихся подсистем; системы, имеющие границы, где хвосты электронных плотностей стремятся к нулю в вакууме вблизи поверхностей, редкоземельные металлы.

Решение уравнений Кона – Шэма. Разложение по базису плоских волн.

При численном решении уравнений Кона - Шэма используется стандартная процедура разложения орбиталей по базису. В качестве базиса могут использоваться, например, плоские волны. В этом случае волновые функции в уравнении (2.5) могут быть записаны в виде разложения:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.12)$$

В результате уравнения Кона-Шэма принимают вид системы линейных алгебраических уравнений, определяющих коэффициенты $c_{i,k+G}$:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,k+G'} = \varepsilon_i c_{i,k+G} \quad (2.13)$$

Данная система уравнений представляет собой стандартную задачу линейной алгебры на нахождение собственных значений.

Для самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма используется следующая процедура. Задается некоторое начальное распределение электронной плотности $\rho_0(\mathbf{r})$, по которому вычисляются потенциалы $V_H(\mathbf{r})$ и $V_{XC}(\mathbf{r})$. Затем найденные потенциалы подставляются в уравнения Кона-Шэма (2.5) и для каждого произвольного вектора \mathbf{k} решается система уравнений (2.13). Решение этих уравнений дает электронный спектр $\varepsilon_{\lambda\mathbf{k}}$, где λ нумерует зоны, и набор собственных векторов системы $\{c_{i,k+G}\}$, из которых по формулам (2.12), (2.2) можно получить новую электронную плотность $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. После этого описанный процесс повторяется до тех пор, пока решение не станет самосогласованным. На практике в качестве электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которая затем подставляется в левую часть уравнений Кона-Шэма, берется некоторая линейная комбинация электронной плотности на предыдущем шаге $\rho_{pr}(\mathbf{r})$ (или на нескольких предыдущих шагах) и новой плотности $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, что повышает скорость сходимости к самосогласованному решению.

Метод первопринципного псевдопотенциала

В описанном методе предполагался расчет волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$ для всех электронов системы. Однако вблизи атомного ядра в области внутренних электронных оболочек кулоновский потенциал ионов $V_{ion}(\mathbf{r})$ принимает очень большие значения и волновая функция электронов сильно осциллирует.

Кроме того, волновые функции валентных электронов должны быть ортогональны к состояниям электронного остова, что также увеличивает осцилляции волновых функций валентных электронов в области остова. Поэтому количество членов разложения волновых функций электронов по базису плоских волн очень велико и время расчетов будет нереально большим.

Для ускорения описанного метода используется метод первопринципного псевдопотенциала [56]. Известно, что физические свойства твердых тел определяются в значительной степени поведением валентных электронов. В основе метода псевдопотенциала лежит тот факт, что осцилляции волновых функций валентных электронов существенно увеличивают кинетическую энергию валентных электронов, нейтрализуя тем самым глубокий минимум потенциальной энергии $V_{ion}(\mathbf{r})$ в области остова. Эта взаимная нейтрализация кинетической и потенциальной энергий позволяет заменить в области остова глубокий притягивающий потенциал $V_{ion}(\mathbf{r})$ на значительно более слабый псевдопотенциал, а электронные состояния внутренних оболочек исключить из прямого рассмотрения. При этом волновые функции получившихся псевдовалентных электронов уже не будут испытывать значительных осцилляций в области остова. Вне области остова поведение псевдопотенциала и потенциала $V_{ion}(\mathbf{r})$ совпадают, а волновые функции псевдовалентных электронов также совпадают с волновыми функциями исходных валентных электронов.

2.2. Метод линейного отклика и расчет динамики решетки.

При расчете динамики решетки, как правило, используется адиабатическое приближение. Оно основано на предположении, что из-за большого различия масс электронов и ядер, электроны почти мгновенно реагируют на изменение положений ядер при их движении. Поэтому в любой момент времени можно считать, что электроны будут находиться в основном

состоянии, отвечающем мгновенному положению ионов $\{\mathbf{R}_i\}$. Тогда гамильтониан системы можно записать в виде:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i} + E_{tot} [\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_i\}], \quad (2.14)$$

где E_{tot} – полная энергия электрон-ионной системы, которая может быть вычислена в рамках метода функционала плотности по формуле (2.3), M_i и \mathbf{p}_i – массы и импульсы входящих в систему ионов.

Расчет динамики решетки обычно производят в гармоническом приближении, ограничиваясь в разложении потенциальной энергии вторым членом разложения по смещениям атомов. Для расчета фононных частот необходимо вычислить динамическую матрицу, которая в случае простейших кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке определяется следующим выражением:

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} D(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \quad (2.15)$$

при этом матрица $D(\mathbf{R})$ определяется по формуле:

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{\mu}(\mathbf{R}) \partial u_{\nu}(\mathbf{R}')} \right|_{u=0}, \quad (2.16)$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ – смещение соответствующего атома от положения равновесия; μ, ν – индексы, пробегающие значения от 1 до 3 и соответствующие координатам x, y и z .

Расчет фононных частот $\omega(\mathbf{q})$ производится из решения задачи на собственные значения:

$$M\omega^2 \boldsymbol{\varepsilon}_{\mu} = D_{\mu\nu}(\mathbf{q}) \boldsymbol{\varepsilon}_{\nu}, \quad (2.17)$$

Собственный вектор $\boldsymbol{\varepsilon}$ имеет смысл вектора поляризации, соответствующий волновому вектору \mathbf{q} . Матрица $D_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ является действительной симметричной матрицей, поэтому она имеет три действительных собственных вектора $\boldsymbol{\varepsilon}^l$, где $l = 1, 2, 3$, которые допускают нормировку:

$$\varepsilon'(\mathbf{q})\bar{\varepsilon}'(\mathbf{q}) = \delta_{ll'}. \quad (2.18)$$

Расчет динамической матрицы в рамках ТФП

Вычисление электронного вклада в динамическую матрицу может быть произведено методом линейного отклика в рамках ТФП [57-60] (в англоязычной литературе иногда используется название «теория возмущений функционала плотности» (DFPT)). Перепишем функционал электронной плотности, определенный по формуле (2.3), в виде:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

Здесь $T[\rho]$ - функционал кинетической энергии, второе слагаемое – энергия взаимодействия с внешним полем, которая в кристаллах имеет вид:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{R}, \mathbf{t}} \frac{Z_{\mathbf{R}}e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{t}|}, \quad (2.20)$$

где \mathbf{R} – положения узлов базиса в элементарной ячейке, а \mathbf{t} – примитивные трансляции. Третье слагаемое – вклад электростатического кулоновского межэлектронного взаимодействия (энергия Хартри), последнее четвертое слагаемое представляет собой обменно-корреляционный функционал.

Сила, действующая на ядро в узле \mathbf{R} со стороны электронов при его сдвиге, дается выражением:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{R}} = -\frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}}, \quad (2.21)$$

Полная производная энергии может быть представлена как

$$\frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}} = \frac{\partial E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}}. \quad (2.22)$$

В силу условия экстремальности функционала полной энергии по электронной плотности, второе слагаемое в этом выражении обращается в

ноль. В выражении для полной энергии явным образом от \mathbf{R} зависит лишь второе слагаемое, описывающее взаимодействие с внешним полем, поэтому:

$$\mathbf{F}_R = -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Аналогично, электронный вклад в динамическую матрицу, равный

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = -\frac{d\mathbf{F}_{R_\mu}}{d\mathbf{R}'_{\mu'}}, \quad (2.24)$$

может быть записан в виде:

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}'_{\mu'}} \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\mu} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\mu \partial \mathbf{R}'_{\mu'}} d\mathbf{r}. \quad (2.25)$$

Полученная формула показывает, что для расчета динамической матрицы необходимо знать не только исходное распределение электронной плотности кристалла, но также и изменение электронной плотности, возникающее из-за изменения потенциала ядер при их смещении.

Изменение плотности при смещении ядер можно вычислить с помощью теории возмущений:

$$\left(-\nabla^2 + V_{SCF}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{k\lambda}\right) \delta\psi_{k\lambda}(\mathbf{r}) = -[\delta V_{SCF}(\mathbf{r}) - \delta\varepsilon_{k\lambda}] \psi_{k\lambda}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

где изменение самосогласованного потенциала $\delta V_{SCF}(\mathbf{r})$ соответствует изменению конфигурации ионов:

$$\delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \delta V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{dV_{xc}(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Поправка к энергии в первом порядке теории возмущения равна:

$$\delta\varepsilon_{k\lambda} = \langle \psi_{k\lambda} | \delta V_{SCF} | \psi_{k\lambda} \rangle. \quad (2.28)$$

Изменение электронной плотности в рамках теории линейного отклика дается выражением:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} (\delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}^* \psi_{\mathbf{k}\lambda} + \psi_{\mathbf{k}\lambda}^* \delta\psi_{\mathbf{k}\lambda}). \quad (2.29)$$

Таким образом, получаем систему уравнений, которую следует решить самосогласованно.

2.3. Расчет термодинамических свойств при конечных температурах. Кривая плавления.

Расчеты из «первых принципов» на основе функционала электронной плотности позволяют с высокой точностью вычислить свойства основного состояния кристалла при $T=0$ К, практически не используя экспериментальные данные. Вычисление температурных эффектов является более сложным, так как включает описание тепловых колебаний атомов. В настоящей диссертации температурные эффекты вычисляются с помощью двух подходов. В первом из них производится расчет динамики решетки в квазигармоническом приближении. Фононные частоты вычисляются методом линейного отклика в рамках ТФП (см. раздел 2.2). В квазигармоническом приближении фононные частоты зависят только от объема системы, т. о. они зависят от температуры неявно, за счет теплового расширения. Во втором способе моделируется тепловое движение атомов методом первопринципной молекулярной динамики. Данный способ позволяет легко включить в рассмотрение и эффекты ангармонизма. Метод молекулярной динамики и его практическое применение будут подробно рассмотрены в разделах 2.4 – 2.6.

Для вычисления термодинамических свойств системы при конечных температурах необходимо рассчитать свободную энергию Гельмгольца F , которую можно приближенно записать в виде:

$$F = E_{tot}(V) + F_{ph}(V, T), \quad (2.30)$$

где $E_{tot}(V)$ – полная энергия системы при объеме V . Здесь мы пренебрегли слабым влиянием температуры на свойства электронов и выделили самый существенный вклад – свободную энергию фононной подсистемы F_{ph} . В

квазигармоническом приближении она может быть записана следующим образом:

$$F_{\text{ph}}(V,T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\lambda} \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q},\lambda} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)}{k_B T} \right) \right], \quad (2.31)$$

где \mathbf{q} – волновой вектор фонона, λ – индекс фононной моды, k_B – постоянная Больцмана. Следует заметить, что фононные частоты $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ в квазигармоническом приближении зависят только от объема V . Их расчет, хотя и более трудоемкий чем $E_{\text{tot}}(V)$, также может быть выполнен в рамках теории функционала плотности (см. разделы 2.1 и 2.2).

Знание свободных энергий фаз позволяет, в принципе, определить линии фазовых переходов в системе. Рассмотрим этот подход более подробно. Для анализа стабильности фаз при нулевой температуре и заданном давлении p необходимо знать энтальпию различных фаз системы:

$$H = E_{\text{tot}} + pV, \quad (2.32)$$

Здесь $V=V(p)$ – объем системы, отвечающий давлению p , а E_{tot} – ее полная энергия при объеме $V(p)$ и температуре $T=0$ К. Наиболее устойчивой при нулевой температуре и заданном давлении будет являться структура, обладающая наименьшей энтальпией.

Для расчета фазовой диаграммы при конечной температуре необходимо вычислить свободную энергию Гиббса G :

$$G = F + pV, \quad (2.33)$$

где F – свободная энергия Гельмгольца, которую для кристаллического состояния можно приближено вычислить по формуле (2.28). Таким образом, открывается широкое поле деятельности для построения фазовых p - T диаграмм. Сравнивая свободные энергии Гиббса различных структур, можно определить структуру, являющуюся наиболее энергетически выгодной при заданном давлении и температуре.

Использование описанного выше подхода для расчета кривой плавления $T_m(p)$, однако, затруднено из-за сложности определения свободной

энергии жидкой фазы. Как уже отмечалось в главе 1, альтернативными способами определения температуры плавления T_m являются разновидности метода молекулярно-динамического моделирования: двухфазное моделирование, а также метод, заключающийся в постепенном нагреве твердого тела, постепенно приближающем его к плавлению. Кроме того, существуют некоторые простые полуэмпирические критерии, которые указывают температуру, при которой наступает плавление (критерий Линдемана, критерий RMS и др.). Более подробно они будут рассмотрены в главах 3 и 4.

2.4. Метод молекулярной динамики.

Уравнения движения

Метод молекулярной динамики [61] основан на численном решении классических уравнений движения для частиц (уравнений Ньютона) в некотором выделенном объеме среды (МД ячейке). Система считается классической, т.е. все частицы считаются материальными точками, взаимодействующими друг с другом посредством заданного потенциала взаимодействия. Итак, поведение отдельной частицы описывается уравнением:

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.34)$$

где i – номер частицы ($1 \leq i \leq N$), N – полное число частиц в системе, M_i – масса частицы, \mathbf{R}_i – радиус-вектор частицы, \mathbf{F}_i – равнодействующая сил, действующих на частицу.

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (2.35)$$

Здесь $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ – потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения частиц. В случае, когда взаимодействие между частицами описывается парным потенциалом взаимодействия $U_{pair}(R_{ij})$,

$$U = \sum_{i < j} U_{pair}(R_{ij}), \quad (2.36)$$

где $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$.

Периодические граничные условия

Периодические граничные условия позволяют рассматривать сравнительно небольшой "кубик" V пространства (МД ячейка), в котором расположены изучаемые молекулы. Суть метода заключается в том, что пространство разбивается на одинаковые ячейки, причём предполагается, что содержимое ячеек одинаково и границы ячеек соприкасаются. При этом моделируется динамика лишь одной такой МД ячейки. Молекулы, расположенные внутри МД ячейки со временем перемещаются в пространстве, причём при своем движении они могут пересечь границы ячейки. Если какая-либо частица выходит через грань ячейки, то другая частица одновременно входит в ячейку через противоположную грань с тем же самым импульсом.

Основные временные затраты при моделировании связаны с вычислением потенциальной энергии взаимодействия частиц. Поэтому вводится дальнейшее приближение. Наибольший вклад в потенциал для короткодействующих сил вносят ближайшие частицы, поэтому мы полагаем потенциал взаимодействия двух частиц $U(r)$ нулем для $r \geq r_c$, где r_c - радиус обрезания. Радиус обрезания r_c должен быть меньше половины размера МД ячейки, иначе рассматриваемая частица взаимодействовала бы с некоторыми частицами и, одновременно, с их изображениями в соседних ячейках.

Интегрирование уравнений движения

Для того чтобы проследить эволюцию системы, необходимо провести интегрирование уравнений движения, т. е. на основе начальных данных (скоростей и координат частиц) получить их траектории в любой последующий момент времени. Существует достаточно много методов интегрирования уравнений движения. Все они основаны на методе конечных

разностей, где время изменяется дискретно с некоторым шагом Δt . При этом на каждом временном шаге вычисляются все силы, а также новые координаты и скорости частиц. В большинстве случаев используется алгоритм Верле [62], который дает текущие координаты и скорости ионов с достаточно высокой точностью.

В гамильтоновой системе должна сохраняться полная энергия E , а в состоянии равновесия — также и температура T . Использование конечно-разностного алгоритма интегрирования уравнений Ньютона приводит к возникновению флуктуаций E , T и других термодинамических величин вокруг средних значений. Амплитуда флуктуаций зависит от шага интегрирования, числа частиц в системе и других параметров. В молекулярно-динамическом моделировании важна эргодичность изучаемой системы, т.е. возможность замены термодинамического усреднения по ансамблю усреднением по времени. Для выполнения этих условий желательно использовать большое число частиц в системе N и малый временной шаг Δt .

Приведем далее некоторые величины, которые можно вычислить из результатов моделирования наиболее просто:

- Средняя температура:

$$\left\langle \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.37)$$

- Среднеквадратичное смещение атомов и коэффициент диффузии:

$$D = \frac{1}{6t} \langle \Delta \mathbf{R}^2(t) \rangle = \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0))^2 \rangle. \quad (2.38)$$

- Парная корреляционная функция:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{n,n'} \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})]. \quad (2.39)$$

Парная корреляционная функция определяется статическими корреляциями между частицами, при этом $g(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ есть вероятность того, что при наличии в начале координат $\mathbf{r} = 0$ одной частицы, в элементе объема $d\mathbf{r}$ в окрестности

точки \mathbf{r} имеется другая частица. Расчет данной функции в рамках молекулярно-динамического моделирования удобно проводить по формуле:

$$g(R) = \frac{V}{N} \frac{n(R)}{4\pi R^2 \Delta R}, \quad (2.40)$$

где $n(R)$ – среднее число частиц, расположенных на расстояниях от R до $R+dR$ по отношению к данной частице.

Моделирование при постоянной температуре

В описанном выше методе моделируемая система находится в микроканоническом (NVE) ансамбле, т. е. температура не фиксирована. Однако часто для расчета некоторых физических величин возникает необходимость проводить моделирование именно при постоянной температуре. В работах Нозе и Гувера [63, 64] был предложен алгоритм, в котором температура контролируется с помощью так называемого метода расширенной системы. Суть метода заключается в добавлении к системе дополнительной степени свободы, через которую исходная система будет обмениваться энергией с эффективным термостатом. Уравнения движения при этом будут иметь следующий вид:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_I} - M_I \xi \dot{\mathbf{R}}_I$$

$$Q \ddot{\xi} = \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T \quad (2.41)$$

Здесь ξ - коэффициент динамического трения, Q – коэффициент тепловой инерции, g – количество степеней свободы исходной системы (т.е. для N одноатомных молекул $g = 3N$), T – температура термостата. Таким образом, в систему вводится динамическое трение, которое в зависимости от знака ускоряет или замедляет частицы, что приводит к нагреву или охлаждению системы. Расширенная система будет находиться в NVE ансамбле, в то время как исходная система будет уже в каноническом (NVT) ансамбле.

У стандартного термостата Нозе – Гувера существует недостаток, связанный с отсутствием эргодичности для гамильтонианов определенных

классов, например для гармонического осциллятора [64]. Для решения этой проблемы вводят так называемую цепочку термостатов. Уравнения движения такой системы имеют вид:

$$\begin{aligned}
 M_I \mathbf{R}_I &= -\frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_I} - M_I \dot{\xi}_1 \mathbf{R}_I \\
 Q_1 \ddot{\xi}_1 &= \left[\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T \right] - Q_1 \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \\
 &\dots \\
 Q_k \ddot{\xi}_k &= \left[Q_{k-1} \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK})
 \end{aligned}
 \tag{2.42}$$

где $k = 2, \dots, K$. В данном случае $\dot{\xi}_1$ представляет собой динамический коэффициент трения, соответствующий первому термостату, который, в свою очередь, сам подвергается воздействию некоего второго эффективного термостата и т.д.

Стоит отметить, что можно использовать аналогичный подход для модификации исходного алгоритма для проведения моделирования при постоянном внешнем давлении (NPT ансамбль). В этом случае необходимо ввести дополнительную степень свободы, отвечающую за размер или форму МД ячейки.

2.5. Первопринципная молекулярная динамика Борна–Оппенгеймера

Для моделирования реальных систем, имеющих сложную электронную структуру, следует использовать метод первопринципной молекулярной динамики. В настоящее время самыми распространенными разновидностями данного подхода являются методы молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера (Born–Oppenheimer Molecular Dynamics, BOMD) и Кара–Парринелло (Car-Parinello Molecular Dynamics, CPMD) [65].

В настоящей диссертационной работе использовался метод BOMD. В этом подходе движение атомов считается классическим и описывается, как и в случае стандартной молекулярной динамики, обычными ньютоновскими уравнениями движения (см. раздел 2.4). Отличие от классической

молекулярной динамики с заданным априори феноменологическим потенциалом заключается в том, что в методе BOMD взаимодействие между атомами определяется “из первых принципов” непосредственно в процессе моделирования. Лагранжиан системы в данном случае можно записать в виде:

$$L_{BO}(\mathbf{R}^N, \dot{\mathbf{R}}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E_{tot}[\{\psi_i\}; \mathbf{R}^N] \quad (2.43)$$

где E_{tot} определяется в рамках метода функционала плотности выражением (2.3). При этом функционал E_{tot} минимизируется ортогональным набором электронных волновых функций $\{\psi_i\}$, отвечающих основному состоянию системы при фиксированных положениях атомов. Уравнения движения можно записать в виде:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \left[\min_{\{\psi_i\}} E_{tot}[\{\psi_i\}; \mathbf{R}^N] \right] \quad (2.44)$$

Таким образом, для каждого фиксированного расположения атомов методом функционала электронной плотности вычисляется полная энергия электронной подсистемы, а также силы, действующие на ионы. Данная процедура повторяется при каждом изменении положений ионов. Как и в случае классической молекулярной динамики, используются периодические граничные условия, а интегрирование уравнений производится с помощью разностной схемы Верле [62].

Следует отметить, что метод молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера, в отличие от широко распространенного метода Кара–Парринелло, позволяет с хорошей точностью выполнять первопринципное молекулярно-динамическое моделирование не только для диэлектриков, но для металлов [65]. Реализация данного подхода требует, однако, значительных вычислительных ресурсов, что накладывает серьезные ограничения как на время моделирования, так и на возможное число частиц в исследуемой системе.

2.6. Анализ динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании

Используя полученные при молекулярно-динамическом моделировании траектории частиц, можно рассчитать фоновые частоты системы, при этом будут учтены все ангармонические эффекты. Для этого необходимо вычислить динамический структурный фактор (ДСФ) [9]. Эта характеристика вещества измеряется, в частности, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов.

Формула (2.39) описывает статические корреляции в движении атомов в один и тот же момент времени. В общем случае динамические корреляции описываются пространственно-временной парной корреляционной функцией [67]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n, n'} \langle \delta \{ \mathbf{r} - [\mathbf{R}_n(0) - \mathbf{R}_{n'}(t)] \} \rangle, \quad (2.45)$$

которая определяет вероятность нахождения атома n в точке \mathbf{R}_n в момент времени 0 при условии, что атом n' находится в точке $\mathbf{R}_{n'}$ в момент t . Фурье-преобразование функции $G(\mathbf{r}, t)$ дает корреляционную функцию плотность—плотность:

$$G(\mathbf{q}, t) = \sum_{n, n'} \langle \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_n(0)] \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}(t)] \rangle. \quad (2.46)$$

Видно, что при $t = 0$ функция $G(\mathbf{q}, 0)$ является обычным статическим структурным фактором $S(\mathbf{q})$. В используемом на практике алгоритме расчета функции $G(\mathbf{q}, t)$ проводится дополнительное усреднение по всем временным интервалам, что позволяет компенсировать вычислительные погрешности, возникающие из-за конечного размера системы. Динамический структурный фактор вычисляется как фурье-образ функции $G(\mathbf{q}, t)$ по времени:

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n, n'} \langle \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_n(0)] \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}(t)] \rangle. \quad (2.47)$$

Вычисление однофононного вклада в ДСФ позволяет при проведении численных расчетов выделить наиболее характерные особенности $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ по

отношению к фону, обусловленному многофононными процессами. Записывая положение n -го атома в виде $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n,0} + \mathbf{u}_n$, где $\mathbf{R}_{n,0}$ — положение атома в идеальной решетке, а $\mathbf{u}_n(t)$ — отклонение от него в момент времени t , можно представить однофононный вклад как

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^{-2W}}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{n,0} - \mathbf{R}_{n',0})] \exp\langle \mathbf{q} \mathbf{u}_n(0) \mathbf{q} \mathbf{u}_{n'}(t) \rangle, \quad (2.48)$$

где W — фактор Дебая–Уоллера:

$$2W = \langle |\mathbf{q} \mathbf{u}_n(0)|^2 \rangle. \quad (2.49)$$

В гармоническом приближении однофононный вклад можно записать в виде:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_{\lambda} \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q},\lambda}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda})^2 [(1 + n_{\mathbf{q},\lambda})\delta(\omega + \omega_{\mathbf{q},\lambda}) + n_{\mathbf{q},\lambda}\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},\lambda})]. \quad (2.50)$$

Здесь суммирование идет по фононным модам λ с частотами $\omega_{\mathbf{q},\lambda}$ и векторами поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda}$. Температурно-зависящие множители $n_{\mathbf{q},\lambda}$ и $1 + n_{\mathbf{q},\lambda}$ обусловлены соответственно процессами испускания и поглощения фононов. В случае поперечных мод, для которых множитель $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda})$ зануляется, функция $S(\mathbf{q}, \omega)$ определяется, как и в нейтронных экспериментах, не при \mathbf{q} , а при $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. Из формулы (2.47) видно, что в гармоническом кристалле однофононный вклад представляет собой сумму дельта-функций при энергиях ω , равных фононным частотам. При учете ангармонизма дельта-функции размываются в пики, центры которых отвечают измененным за счет ангармонических взаимодействий фононным частотам, а ширины пропорциональны обратным временам жизни фононов.

Глава 3

Динамика решетки и плавление щелочных металлов Li и Na.

В настоящей главе представлены результаты исследования аномального плавления легких ЩМ лития и натрия в широком диапазоне давлений на основе первопринципных расчетов их электронной структуры и динамики решетки с привлечением критерия Линдемана.

3.1. Электронные и фононные свойства Li и Na при нулевой температуре.

Расчет электронной структуры и динамики решетки Na и Li проводился методом первопринципного псевдопотенциала (см. разделы 2.1 и 2.2) с помощью пакета программ Quantum ESPRESSO [71], при этом обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной электронной плотности (LDA) для натрия и в градиентном приближении (GGA) в случае лития. Для Na и Li использовались сохраняющие норму нелокальные псевдопотенциалы с конфигурацией валентных электронов s^1 и с учетом взаимодействия валентных и остовных электронов [71]. Энергия обрезания плоских волн составляла 45 Ry для натрия и 100 Ry для лития. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке $24 \times 24 \times 24$ особых \mathbf{k} -точек Монкхорста–Пака. Расчет динамики решетки проводился с помощью метода линейного отклика в рамках теории функционала плотности (см. раздел 2.2), реализованного также в программе Quantum ESPRESSO. Фононные спектры вычислялись с помощью межатомных силовых постоянных на основе 29 опорных \mathbf{q} -точек в неприводимой зоне Бриллюэна (сетка $8 \times 8 \times 8$); для лития в некоторых случаях использовалось 47 \mathbf{q} -точек (сетка $10 \times 10 \times 10$).

В настоящей работе электронная структура Na и Li рассчитывалась для ОЦК и ГЦК фаз в диапазоне давлений 0 - 100 ГПа для Na и 0 – 40 ГПа для Li.

На ее основе рассчитывалось уравнения состояния Na и Li, представленные на рис. 3.1 и 3.2 соответственно.

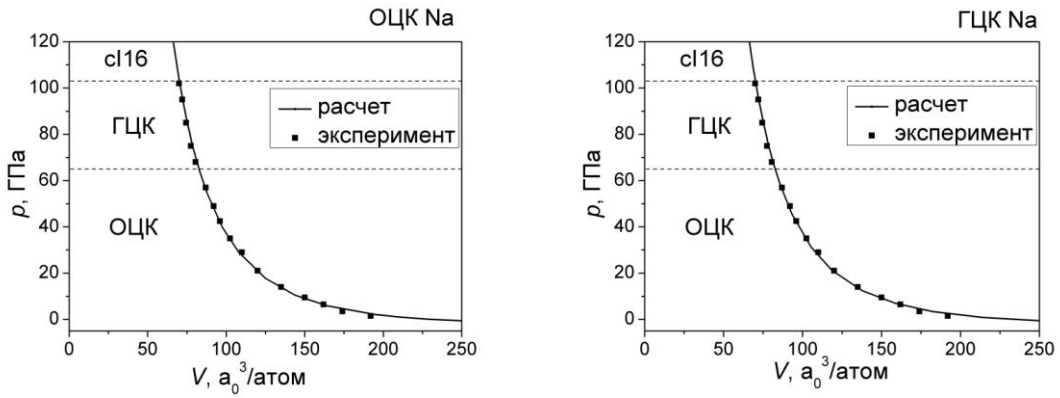


Рис. 3.1. Уравнения состояния ОЦК и ГЦК фаз Na, на график нанесены также экспериментальные точки из работы [72].

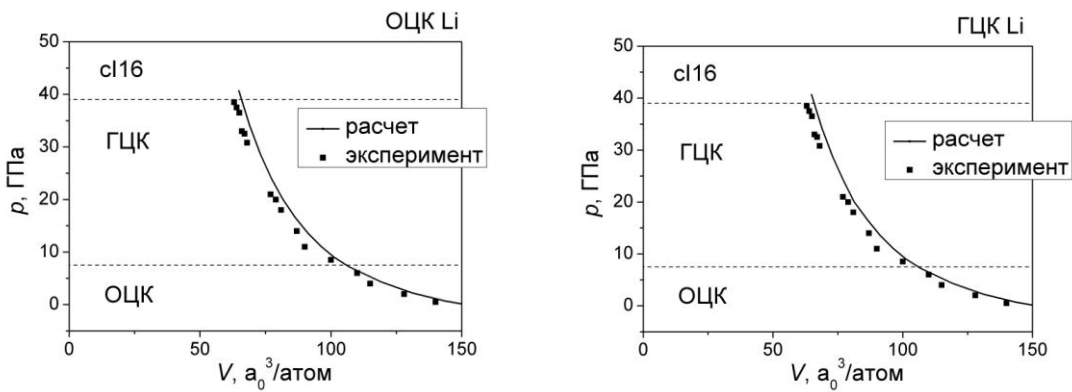


Рис. 3.2. Уравнения состояния ОЦК и ГЦК фаз Li, на график нанесены также экспериментальные точки из работы [21].

Полученные зависимости $p(V)$ для Na и Li находятся в хорошем согласии как с экспериментальными данными, так и с другими первопринципными расчетами [27, 28]. Из рис. 3.1 и 3.2 видно, что при одинаковых давлениях рассчитанные объемы ОЦК и ГЦК фаз приблизительно совпадают, поэтому переходы ОЦК – ГЦК в данных веществах происходят практически без изменения объема.

Представление об изменении электронной структуры Na и Li при сжатии дает зонная структура этих металлов, рассчитанная для нескольких симметричных направлений в зоне Бриллюэна. На рис. 3.3 показаны зоны Бриллюэна ОЦК и ГЦК кристаллических решеток, а также указаны точки и направления высокой симметрии. На рис. 3.4 показаны рассчитанные кривые электронной дисперсии в Na при нулевом давлении, вблизи перехода ОЦК-ГЦК ($p = 64$ и $p = 66$ ГПа) а также на границе ГЦК фазы ($p = 102.5$ ГПа). Из рис. 3.4 видно, что наиболее близко поверхность Ферми приближается к грани зоны Бриллюэна в точке N в ОЦК фазе и в точке L в ГЦК фазе, однако, значение $E(\mathbf{k})$ в этих точках всегда остается выше энергии Ферми. Таким образом, результаты наших расчетов согласуются со сделанным в работах [27, 28] выводом о том, что поверхность Ферми не касается границы зоны Бриллюэна и остается близкой к сферической во всей области стабильности ОЦК и ГЦК фаз Na.

На рис. 3.5 представлена зонная структура Li при нулевом давлении, вблизи перехода ОЦК-ГЦК ($p = 7$ и $p = 8$ ГПа) а также вблизи границы ГЦК фазы ($p = 31.5$ ГПа). Как и в случае Na, наиболее близко поверхность Ферми подходит к грани зоны Бриллюэна в точке N в ОЦК фазе и в точке L в ГЦК фазе. С ростом давления в ГЦК фазе значение энергии в точке L становится ниже энергии Ферми, что говорит о касании поверхности Ферми границы зоны Бриллюэна. Полученный результат согласуется с первопринципными расчетами [27, 28] и говорит о сильном искажении поверхности Ферми по сравнению со сферической формой с ростом давления.

Таким образом, несмотря на сходство электронных свойств Na и Li при нормальном давлении, изменения в электронной структуре с ростом давления в данных веществах значительно отличаются друг от друга.

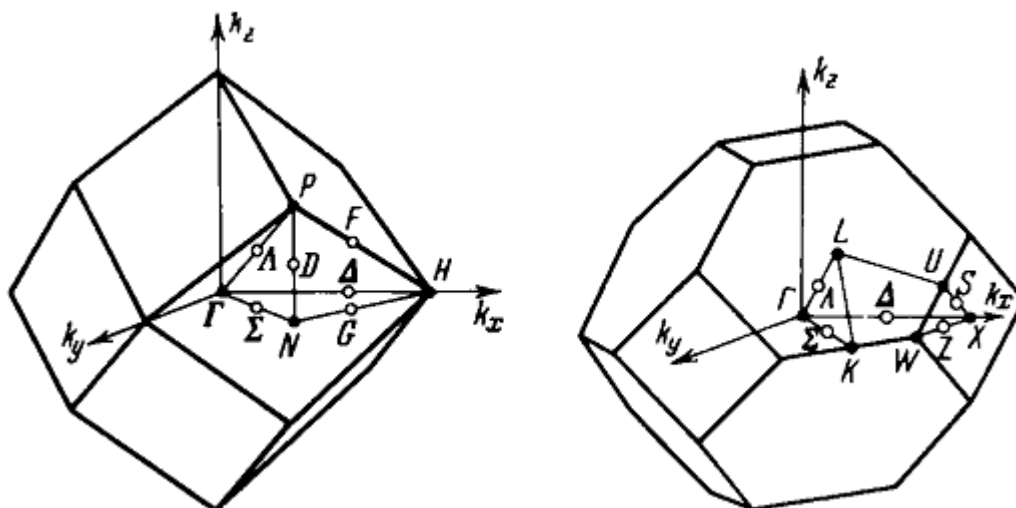


Рис. 3.3. Первая зона Бриллюэна для ОЦК и ГЦК решетки, указаны некоторые точки симметрии.

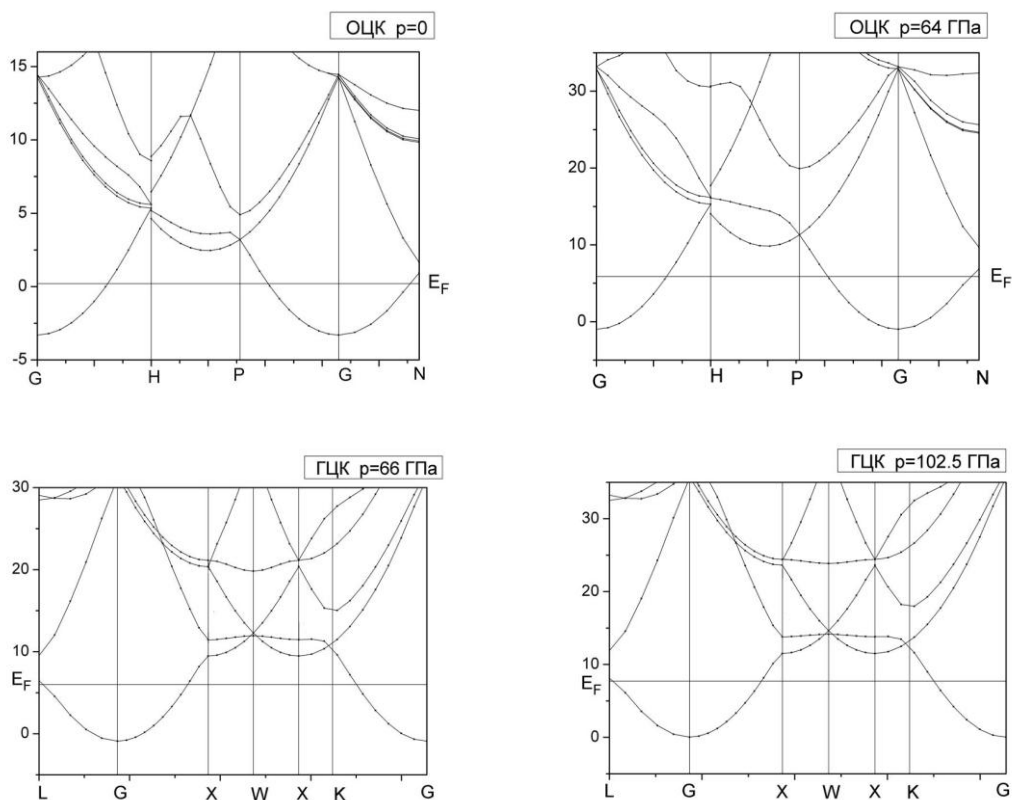


Рис. 3.4. Зонная структура в Na в ОЦК фазе (при $p=0$ и $p=64$ ГПа) и в ГЦК фазе ($p=66$ и $p=102.5$ ГПа) вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна.

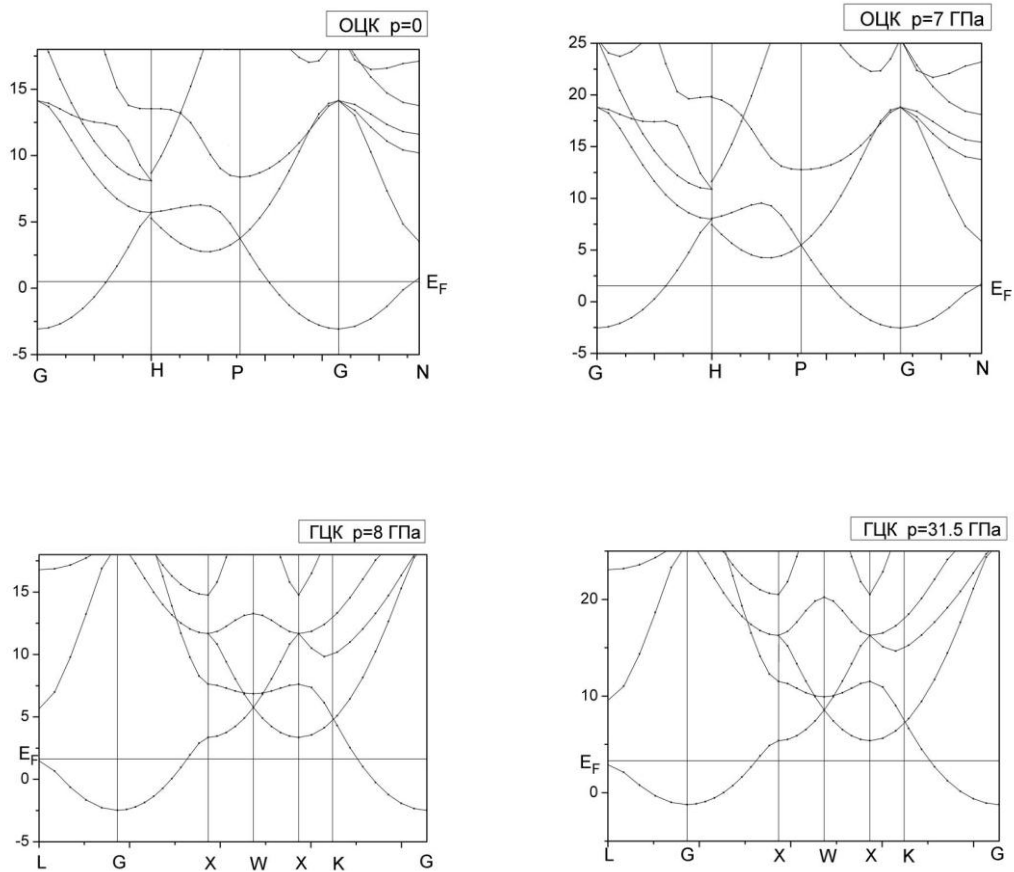


Рис. 3.5. Зонная структура Li в OЦК фазе (при $p=0$ и $p=7$ ГПа) и в ГЦК фазе ($p=8$ и $p=31.5$ ГПа) вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна.

Поведение фононных частот рассчитывалось в диапазоне давлений 0 — 100 ГПа для Na и 0 – 40 ГПа для Li. На рис. 3.6 показаны фононные частоты в направлениях G-N, G-N и G-P (вычисленные в настоящей работе и экспериментальные). При $p = 0$ полученные фононные частоты согласуются с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [73], а при высоких давлениях с хорошей точностью совпадают с имеющимися первопринципными расчетами, например, [27, 28].

На рис. 3.7 показаны фононные частоты лития в направлениях G-N, G-N и G-P (рассчитанные в настоящей работе и экспериментальные). Вычисленные фононные спектры Li при $p = 0$ согласуются с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [76], а при высоких давлениях — с первопринципными расчетами [27, 28, 77].

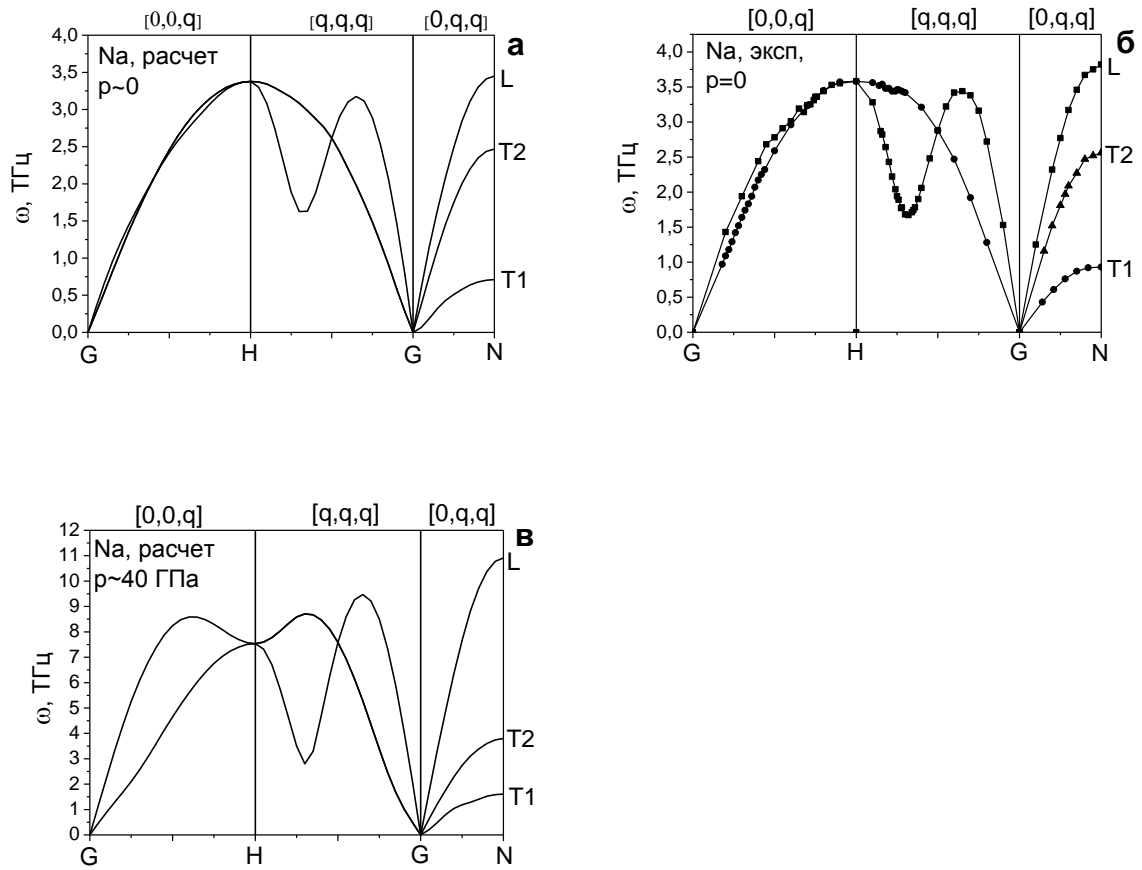


Рис. 3.6. Фононные частоты для Na в направлениях G-H, G-N и G-P. (а, в) Рассчитанные нами фононные частоты при давлении $p \sim 0$ и при 40 ГПа соответственно, (б) – экспериментальные частоты при $p = 0$ [73].

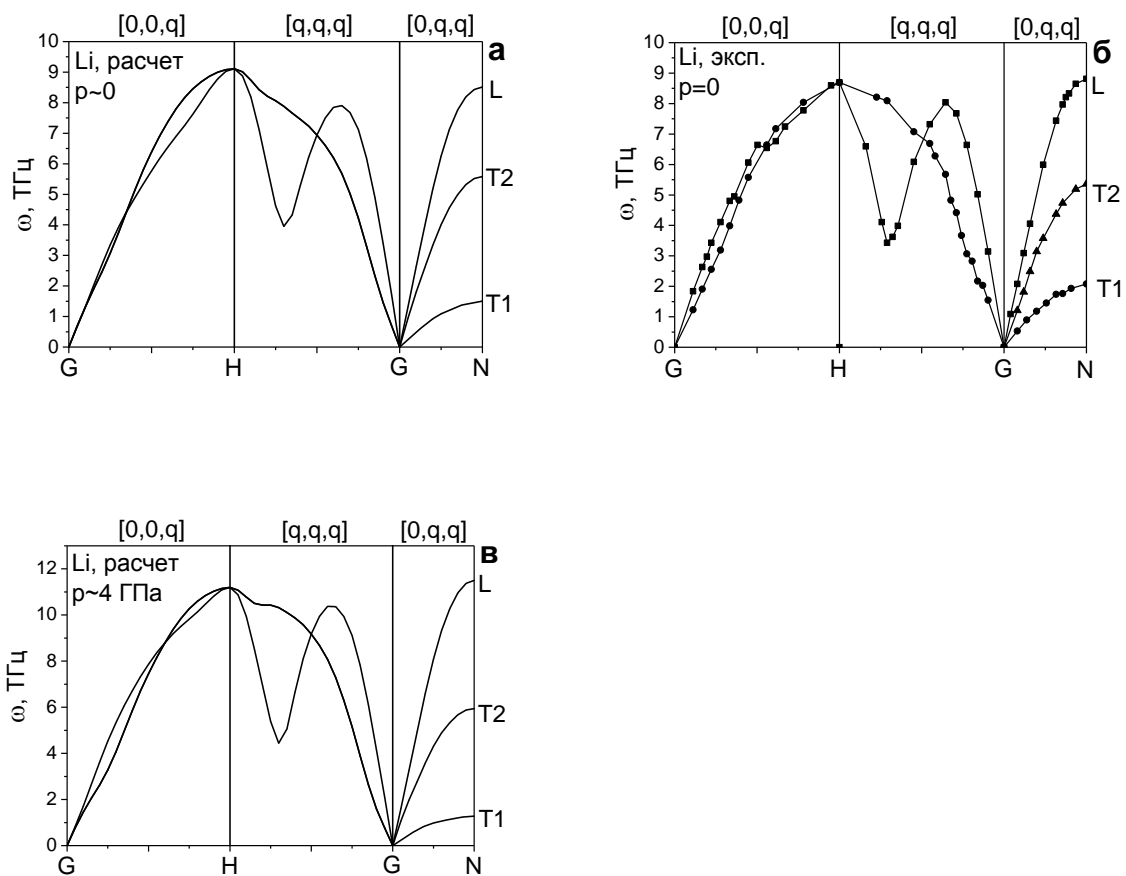


Рис. 3.7. Фононные частоты для Li в направлениях G-H, G-N и G-P. (а, б) Рассчитанные в настоящей работе фононные частоты при давлении $p \sim 0$ и при 2 ГПа соответственно, (в) – экспериментальные частоты при $p = 0$ [21].

3.2. Расчет кривой плавления в квазигармоническом приближении. Критерий Линдемана

Согласно критерию плавления Линдемана, твердое тело плавится, когда отношение средней амплитуды тепловых колебаний атомов u к расстоянию между ближайшими соседями d_{NN} достигает некоторой критической величины L , приблизительно одинаковой для всех веществ:

$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = Ld_{\text{NN}} \quad (3.1)$$

Величина L называется постоянной Линдемана. Выполнение условия (3.1) определяет температуру плавления T_m .

При оценках зависимости T_m от давления обычно считают, что при сжатии твердого тела постоянная L практически не изменяется вдоль кривой плавления $T_m(p)$. В работе [2] было показано, что для системы взаимодействующих частиц с парным потенциалом вида $1/r^n$ величина L остается постоянной вдоль $T_m(p)$. В этой же работе [2] приведены экспериментальные данные по плавлению аргона и натрия, подтверждающие, что L действительно слабо зависит от p , по крайней мере при малых сжатиях. Однако для систем с взаимодействием, существенно отличным от парного потенциала вида $1/r^n$, строгое доказательство постоянства L вдоль $T_m(p)$ отсутствует.

Имеется несколько работ, например, [69, 70], в которых для ряда щелочных металлов при относительно невысоких сжатиях методом феноменологического псевдопотенциала были вычислены свободные энергии твердой и жидкой фаз, F_S и F_L , и из условия $F_S = F_L$ получена температура плавления T_m как функция давления. Далее, вычислив из полученных фононных спектров среднеквадратичное смещение атомов $\langle u^2(T_m) \rangle$, авторы заключили, что в этих системах величина L с хорошей точностью остается постоянной вдоль кривой плавления.

В работах [69, 70] была подтверждена справедливость критерия Линдемана для ряда щелочных металлов при сжатии в пределах одной ОЦК фазы. В нашем случае рассматривается плавление для двух фаз, ОЦК и ГЦК.

Из-за изменения симметрии расстояние между ближайшими соседями d_{NN} в этих фазах несколько отличается, хотя атомный объем Na и Li при переходе ОЦК–ГЦК изменяется очень мало, всего на доли процента. Поэтому мы будем использовать в критерии Линдемана вместо d_{NN} близкую величину — удвоенный радиус Вигнера–Зейтца $d_{\text{at}} = (6V_{\text{at}}/\pi)^{1/3}$, который практически не изменяется при переходе. В данном подходе постоянная Линдемана L является свободным параметром, который выбирался из условия совпадения T_m , вычисленной при $p = 0$, с экспериментальной точкой плавления.

Как следует из формулы (3.1), для использования критерия Линдемана необходимо уметь вычислять только среднеквадратичное смещение атомов. Зная фононный спектр, его можно рассчитать при различных температурах:

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\coth(\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}/2k_{\text{B}}T)}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}} . \quad (3.2)$$

Здесь M — масса атома, N — число атомов в кристалле, $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ — частота фононной моды λ в точке \mathbf{q} . Вводя плотность состояний фононов

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}), \quad (3.3)$$

можно представить $\langle u^2(T) \rangle$ в виде

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T} . \quad (3.4)$$

При высоких температурах $T \sim T_m$, заменяя $\coth(\hbar\omega/2k_{\text{B}}T)$ на $2k_{\text{B}}T/\hbar\omega$, получаем

$$T_m = \frac{(Ld_{\text{NN}})^2}{k_{\text{B}}} \frac{M}{\langle \omega^{-2} \rangle} , \quad (3.5)$$

где

$$\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2} . \quad (3.6)$$

Таким образом, поведение T_m при сжатии полностью характеризуется двумя факторами: расстоянием $d_{NN} \sim V_{at}^{1/3}$ (т.е. изменением атомного объема V_{at} вдоль кривой плавления) и величиной $1/\langle \omega^{-2} \rangle$, определяемой фононным спектром. Фононные частоты определялись “из первых принципов” методом линейного отклика в теории функционала плотности (см. раздел 2.2).

3.3. Динамика решетки и плавление Na

Численные расчеты температуры плавления при данном объеме V проводились по формулам (3.1), (3.3) и (3.4), при этом использовались фононные спектры, вычисление которых описано в разделе 3.1. Давление, отвечающее данному объему V , определялось из экспериментального уравнения состояния при $T = 300$ К [72], затем с помощью изотерм $p(V)$, вычисленных в работе [69], учитывалось тепловое расширение до $T = T_m$. Учет теплового расширения наиболее существенен при относительно низких давлениях. Такой подход фактически отвечает квазигармоническому приближению.

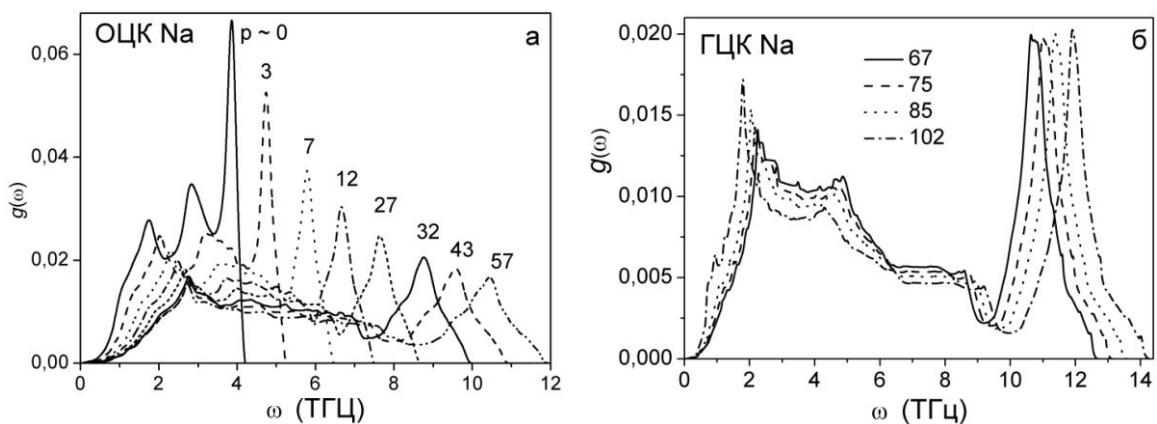


Рис. 3.8. Поведение плотности состояний фононов натрия при сжатии в ОЦК (а) и ГЦК (б) фазах. Цифры на рисунках обозначают давления в ГПа.

На рис. 3.8а, б показано поведение при сжатии плотностей состояний фононов в ОЦК и ГЦК натрия, с помощью которых вычислялась зависимость величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ от p . Из простых моделей динамики решетки типа Дебая и Эйнштейна ясно, что $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ возрастает при увеличении средних фононных частот и, соответственно, падает при их уменьшении. Действительно, в ОЦК фазе примерно до 30 ГПа происходит обычное для простых металлов возрастание фононных частот (см. рис. 3.6а, в) и смещение центра тяжести функции $g(\omega)$ в сторону более высоких энергий (рис. 3.8а). Соответственно, $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ должна возрастать; однако при $p > 30$ ГПа становится затруднительным сделать однозначный вывод о поведении $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ только из вида фононного спектра. На рис. 3.9 показана зависимость от давления величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$. Видно, что величина $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ в ОЦК фазе при сжатии резко возрастает и проходит через максимум. Подчеркнем, что при давлении $p = 65$ ГПа, отвечающем переходу ОЦК–ГЦК, фононные спектры $g(\omega)$ и, следовательно, значения $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ в ОЦК и ГЦК Na практически совпадают. В ГЦК фазе $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ продолжает уменьшаться вплоть до $p \sim 100$ ГПа.

Уменьшение $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ в ГЦК фазе можно понять, исследуя зависимость фононного спектра от давления (см. рис. 3.8б). Из рисунка видно, что в ГЦК фазе, в отличие от ОЦК, частоты продольных мод при всех сжатиях значительно превышают поперечные, и поэтому основной вклад в величину $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ дает низкочастотная область, отвечающая поперечным модам. Как показывает расчет фононных частот $\omega(\mathbf{q})$, в ГЦК Na при сжатии смягчается нижняя поперечная мода T1 вдоль всего симметричного направления Г–К, что означает смягчение тетрагонального модуля сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$. При давлениях свыше ~ 100 ГПа частота этой моды становится мнимой, что соответствует потере динамической устойчивости ГЦК Na относительно перехода в следующую, менее симметричную фазу (рис. 3.11а). Подобное смягчение моды T1 и модуля C' в ГЦК Na получено и в первопринципных расчетах [28, 75]. На рис. 3.11б для сравнения показано поведение при сжатии моды T1 в ГЦК литии, которое существенно отличается от случая натрия. Это отличие будет подробно обсуждено разделе 3.4.

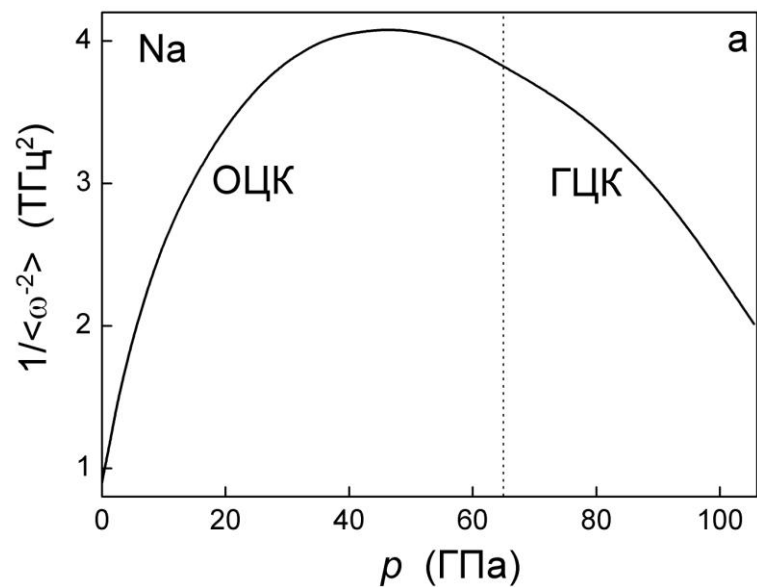


Рис. 3.9. Зависимость от давления величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ для натрия; пунктиром отмечено давление перехода ОЦК–ГЦК при комнатной температуре.

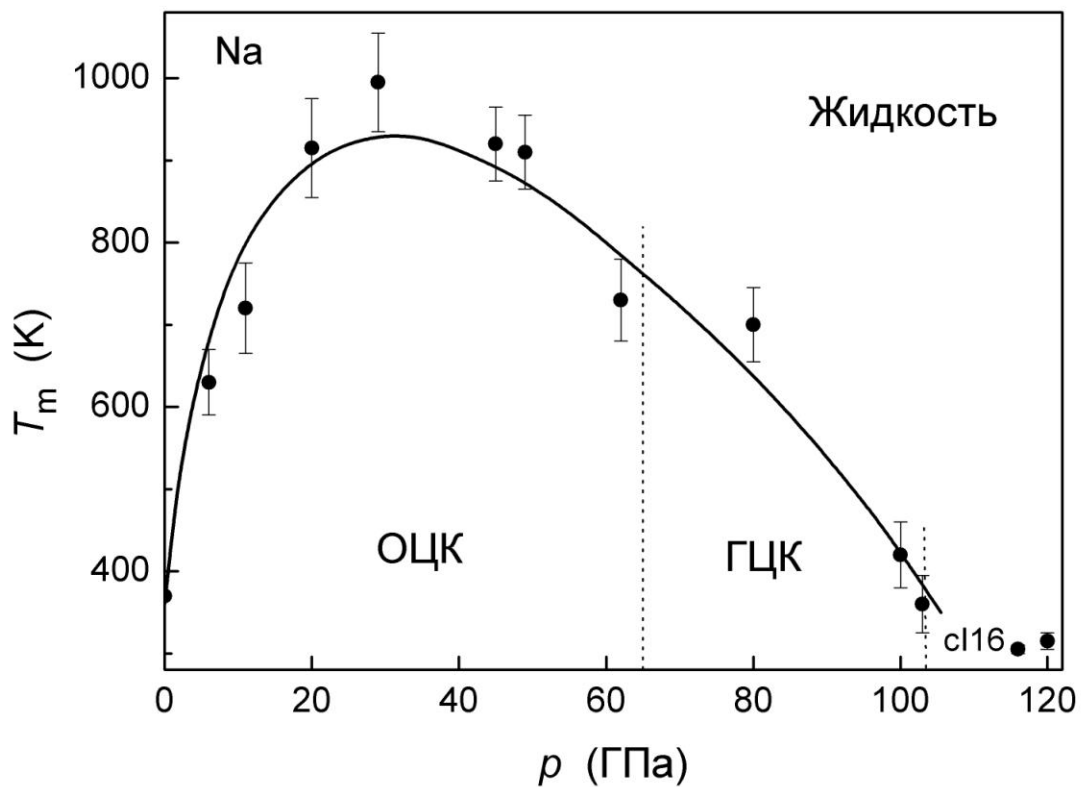


Рис. 3.10. Кривая плавления натрия, вычисленная с использованием критерия Линдемана; на график нанесены экспериментальные точки из работы [11].

При расчете кривой плавления Na значение постоянной Линдемана было выбрано равным $L_{Na} = \sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} / d_{at} = 0.14$, что близко к типичным значениям для щелочных металлов (см., например, [70]). Полученные результаты представлены на рис. 3.10. Видно, что по своему поведению она сходна с зависимостью $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ от p . Расчетная кривая $T_m(p)$ качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными [11], а именно, правильно воспроизводится общий ход кривой плавления, согласуются также максимальное значение $T_m \sim 1000$ К при $p \approx 30$ ГПа и аномально низкое ее значение ~ 350 К непосредственно перед переходом ГЦК–сП6. Как уже отмечалось в главе 1, в работах [33, 34] также применялся критерий Линдемана для определения кривой плавления Na. Однако в этих работах вместо точного вычисления среднеквадратичных отклонений атомов с помощью функции $g(\omega)$ использовалось простое дебаевское приближение для фононного спектра, хотя упругие модули при этом вычислялись из первых принципов. Подобный подход заведомо снижает точность расчета. В результате вычисленная в работах [33, 34] кривая плавления достаточно сильно отличается от экспериментальных данных. Минимальное значение T_m , полученное в [33], составляет ~ 500 К (в эксперименте 300 К), а вычисленные в [34] координаты максимума кривой плавления ($T \sim 600$ К, $p \sim 20$ ГПа) также существенно отличаются от эксперимента.

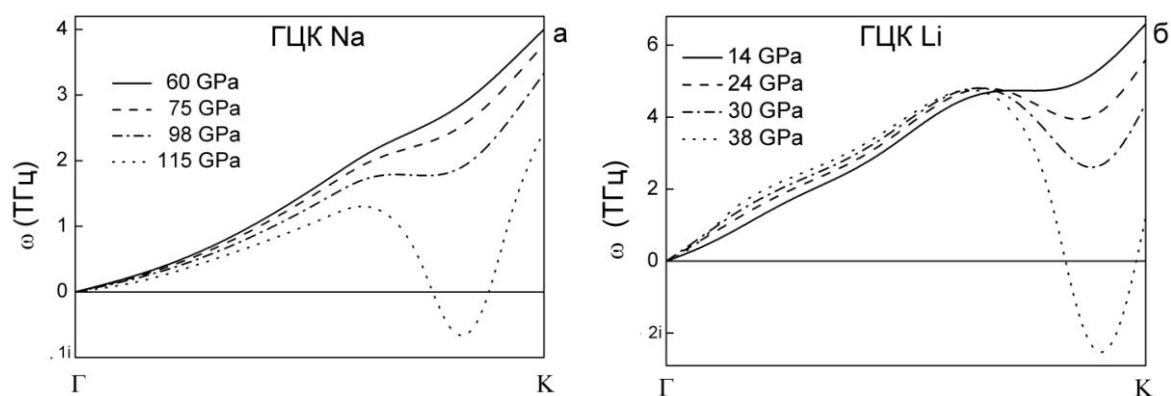


Рис. 3.11. Поведение при сжатии нижней поперечной фононной моды в ГЦК фазе натрия (а) и лития (б). Мнимые значения частот, обозначенные символом i , отвечают динамической неустойчивости ГЦК фазы.

3.4. Кривая плавления и особенности фазовой диаграммы Li

Вышеописанный подход был применен и для расчета кривой плавления лития. На рис. 3.12а, б показано поведение при сжатии плотностей состояний фононов в ОЦК и ГЦК литии, с помощью которых вычислялась зависимость величины $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ и T_m от p . Расчеты $T_m(p)$ в ОЦК и ГЦК фазах Li проводились с одной и той же постоянной Линдемана $L_{Li} = \sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} / d_{at} = 0.135$. Как и в случае Na, эта величина была выбрана из условия совпадения вычисленной температуры плавления при $p=0$ с экспериментальным значением (454 К). Графики $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ и T_m в зависимости от давления представлены на рис. 3.13 и 3.14 соответственно.

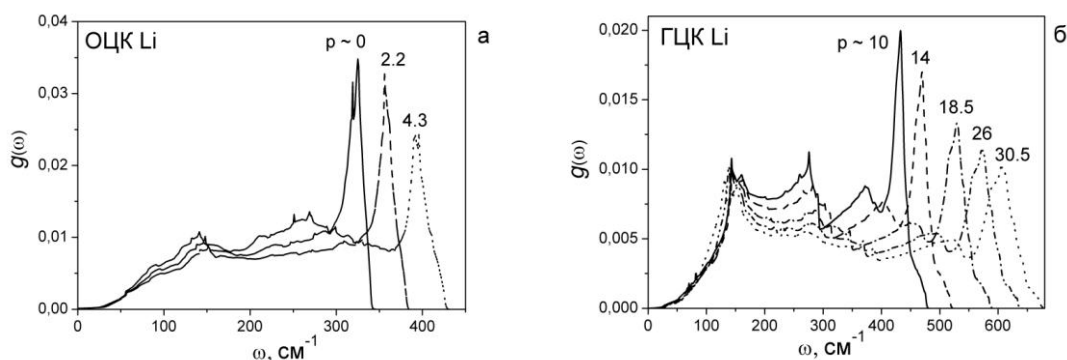


Рис. 3.12. Поведение плотности состояний фононов лития при сжатии в ОЦК (а) и ГЦК (б) фазах. Цифры на рисунках обозначают давления в ГПа.

Напомним, что во время выполнения диссертации $T_m(p)$ лития была измерена только в ОЦК фазе до ~ 10 ГПа [42]. Вычисленные значения T_m при малых сжатиях в ОЦК фазе близки к этим экспериментальным данным [42] и согласуются с результатами численного моделирования [45]. Из рисунка видно, что общий вид $T_m(p)$ качественно отличается от случая натрия. Как будет показано ниже, это связано с различной последовательностью структурных превращений в Li и Na при $p = 0$.

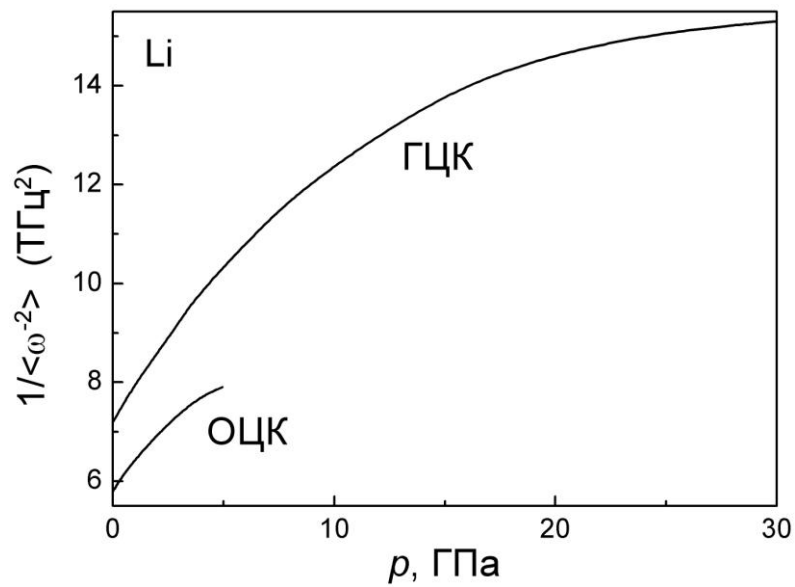


Рис. 3.13. Величина $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ для ОЦК и ГЦК лития как функция давления.

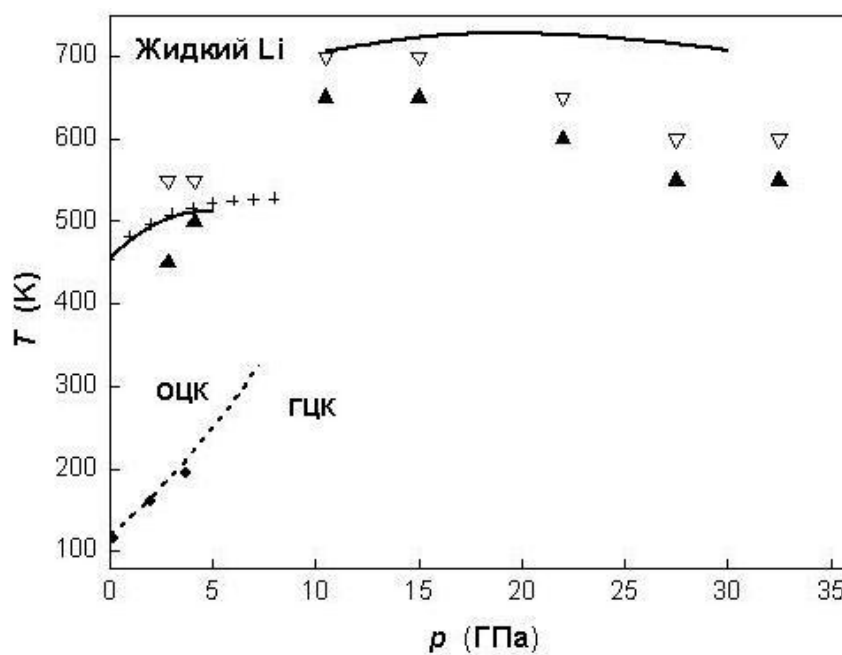


Рис. 3.14. Кривые плавления для ОЦК и ГЦК фаз лития, вычисленные по критерию Линдемана с единой константой; крестиками показаны экспериментальные данные 1968 г. [42], а черными и белыми треугольниками — результаты численного моделирования твердой и жидкой фаз, соответственно (из работы [45]). Пунктиром обозначена гипотетическая линия перехода ОЦК–ГЦК, построенная на основе экспериментальных данных [78, 79], кружками – наш расчет.

Следует отметить, что кривая плавления Li была вычислена в диапазонах давлений 0–5 ГПа в ОЦК фазе и 10–30 ГПа в ГЦК фазе. На рисунках 3.15 и 3.11б показано поведение при сжатии нижних поперечных фононных мод в направлении [110] в ОЦК и ГЦК фазах, соответственно. С ростом давления происходит смягчение этих мод и при ~5 ГПа в ОЦК фазе и ~30 ГПа в ГЦК фазе некоторые частоты этих мод становятся мнимыми. Это означает динамическую неустойчивость при $T = 0$ К ОЦК фазы в диапазоне 5–10 ГПа и ГЦК фазы при 30–40 ГПа. Стабилизация этих фаз в соответствующих областях происходит за счет повышения температуры, поэтому при 5–10 и 30–40 ГПа квазигармонический подход неприменим и требуется учет ангармонических эффектов.

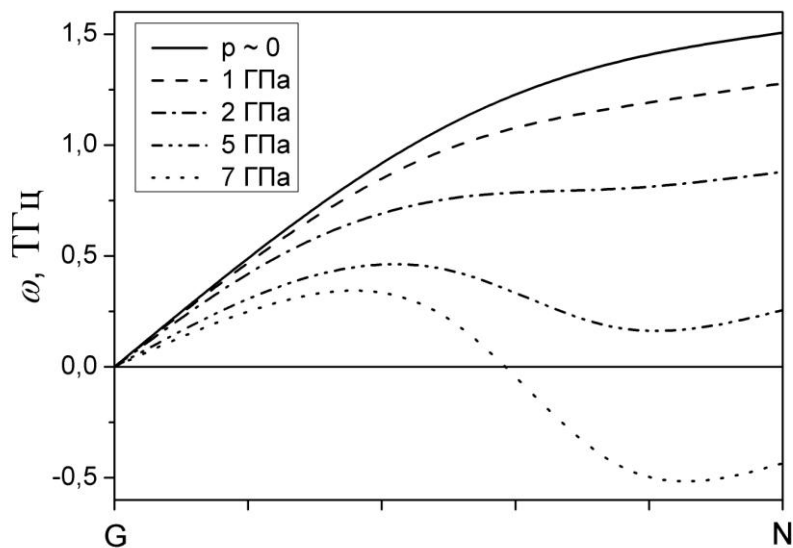


Рис. 3.15. Поведение при сжатии нижней поперечной фононной моды в направлении Г–N в ОЦК фазе Li.

Область стабильности ОЦК фазы (0 – 10 ГПа)

Как уже упоминалось в разделе 1.1, при нормальном давлении в Na основным состоянием является ОЦК фаза, а Li при низких температурах кристаллизуется в плотноупакованных фазах hR9 и ГЦК [78, 79], а ОЦК фаза возникает лишь при температурах ~100 К. На рис. 3.16 приведена

вычисленная в настоящей работе зависимость от давления разности полных энергий ОЦК и ГЦК фаз Li.

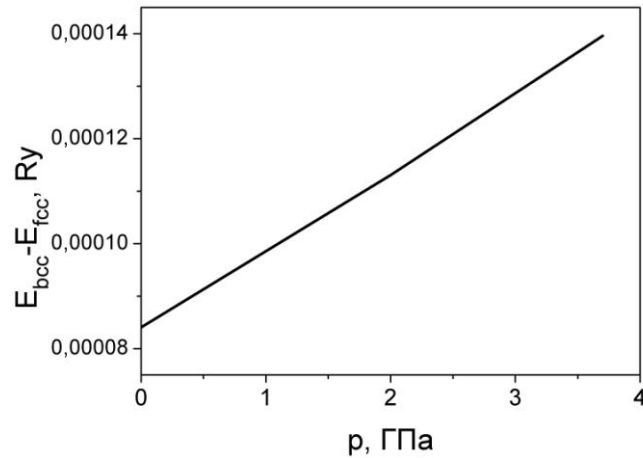


Рис. 3.16. Зависимость разности полных энергий ОЦК и ГЦК фаз Li от давления.

Из рисунка видно, что при $T = 0$ ГЦК фаза лития действительно более выгодна энергетически, чем ОЦК (на небольшую величину $\sim 10^{-4}$ Ry), причем разность энергий $E_{bcc} - E_{fcc}$ возрастает с давлением.

В настоящей работе была определена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК. Для этого были проведены расчеты свободной энергии $F = E - TS$ в ОЦК и ГЦК фазах при различных давлениях. И условия $F_{bcc} = F_{fcc}$ можно для каждого давления рассчитать температуру фазового перехода ОЦК–ГЦК. Результаты наших расчетов для лития показаны на рис. 3.14 и 3.17. На рис. 3.17 приведены также различные экспериментальные данные по фазовой диаграмме Li, появившиеся в последнее время. Видно, что наш расчет достаточно хорошо совпадает с гипотетической линией перехода ОЦК–ГЦК лития, предложенной в работах [78, 79] на основании измерений электросопротивления и ультразвуковых исследований при $T \sim 100$ и 300 К (пунктир на рис. 3.14). Кроме того, полученная линия равновесия ОЦК–ГЦК согласуется с новейшими экспериментальными результатами [25, 48, 80].

Рассмотрим условие существования ОЦК фазы в литии. Используя формулы (2.30) и (2.31), перепишем свободную энергию в виде

$$F(V,T) = E(V) + \frac{1}{2} \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q\lambda}(V) - k_B T \sum_{q,\lambda} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega_{q\lambda}(V)/k_B T)}. \quad (3.7)$$

Здесь E_{tot} — полная энергия, второе слагаемое — вклад нулевых колебаний, третье — вклад энтропии фононов. Третье слагаемое в формуле (3.7) для свободной энергии при $k_B T > \hbar \omega$ можно приближенно записать как

$$-k_B T \sum_{q,\lambda} \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_{q\lambda}} \quad (3.8)$$

При высоких температурах вкладом нулевых колебаний можно пренебречь, тогда условие стабилизации ОЦК фазы будет иметь вид

$$k_B T \sum_{q,\lambda} \left(\ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_{q\lambda}^{\text{bcc}}} - \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega_{q\lambda}^{\text{fcc}}} \right) > E_{\text{bcc}} - E_{\text{fcc}} \quad (3.9)$$

Из (3.9) следует, что для компенсации разности $E_{\text{bcc}} - E_{\text{fcc}}$ температура перехода при сжатии должна возрастать. Этот вывод подтверждается наклоном линии равновесия ОЦК–ГЦК, вычисленной в настоящей работе (см. рис. 3.14, 3.17). Необходимым условием для выполнения неравенства (3.9) является соотношение

$$\langle \omega \rangle_{\text{bcc}} < \langle \omega \rangle_{\text{fcc}} \quad (3.10)$$

Другими словами, стабилизация ОЦК фазы возможна только в том случае, если фононные частоты в ОЦК фазе будут в среднем мягче, чем в ГЦК. Из условия (3.10) вытекает приближенное соотношение для величины $1/\langle \omega^{-2} \rangle$:

$$\frac{1}{\langle \omega^{-2} \rangle_{\text{bcc}}} < \frac{1}{\langle \omega^{-2} \rangle_{\text{fcc}}} \quad (3.11)$$

Наш расчет показывает, что неравенство (3.11) действительно выполняется во всей области существования ОЦК фазы Li (см. рис. 3.13). Соответственно, при переходе ОЦК–ГЦК величина $1/\langle \omega^{-2} \rangle$ скачкообразно возрастает почти в полтора раза. Из формулы (3.5) следует, что в этой области при любой температуре и давлении амплитуда колебаний атомов в ОЦК фазе заметно больше, чем в ГЦК фазе. Как следствие, температура плавления, рассчитанная по критерию Линдемана (3.1) с постоянным значением L в обеих фазах, испытывает нефизический разрыв в тройной точке. Отметим, что в работе [45]

температура плавления при 10 ГПа (в ГЦК фазе) также значительно превышает величину T_m при 5 ГПа (в ОЦК фазе), а в диапазоне 5–10 ГПа результаты моделирования не приводятся.

Таким образом, критерий Линдемана с постоянным значением L заведомо не может применяться для совместного описания $T_m(p)$ в ОЦК и ГЦК фазах Li вблизи тройной точки. Данный вывод следует из того, что высокотемпературная ОЦК фаза лития может существовать лишь за счет энтропийного вклада и соответствующей «мягкости» фононного спектра по сравнению с ГЦК. Подобная «мягкость» приводит к значительному отличию среднеквадратичных отклонений атомов в этих двух фазах и, следовательно, к разрыву кривой $T_m(p)$, вычисленной по Линдеману. На основании полученных результатов и приведенного обсуждения можно сделать вывод, что кривая плавления лития действительно должна резко возрасть вблизи тройной точки. Согласно результатам, опубликованным в недавно вышедшей экспериментальной работе [48], такой подъем $T_m(p)$ действительно происходит.

Как было показано выше, амплитуды колебаний атомов в ОЦК фазе превосходят их значения в ГЦК фазе при тех же температурах, поэтому можно предположить более значительное проявление ангармонических эффектов в ОЦК фазе Li по сравнению с ГЦК фазой при температурах вблизи плавления. Этот вывод согласуется с приведенными выше рассуждениями о необходимости учета ангармонизма в области давлений 5 – 10 ГПа в ОЦК фазе Li.

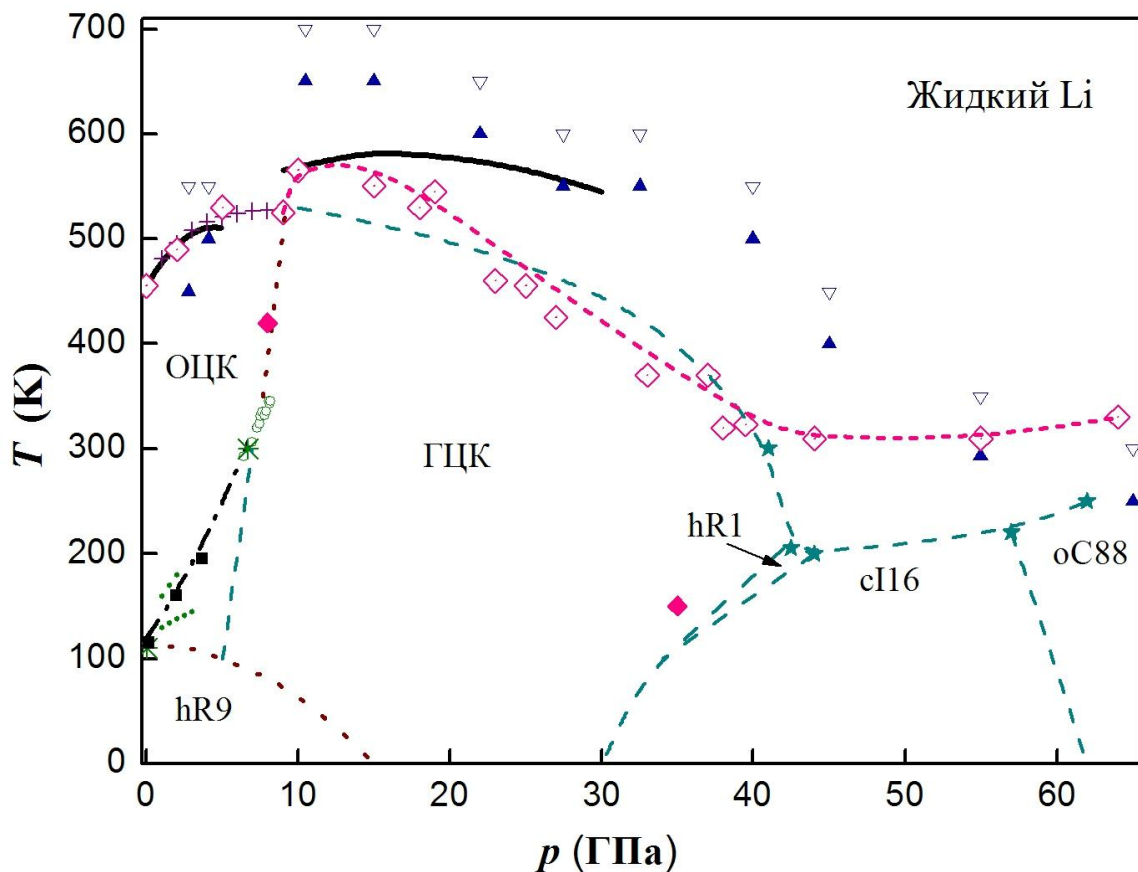


Рис. 3.17. Фазовая диаграмма Li.

Эксперимент:

- + Ранние измерения кривой плавления [42];
- ★ Плавление по данным рентгеноструктурных измерений [12];
- Предложенная в работе [12] фазовая диаграмма;
- ✱, ∙, ○ Экспериментальные измерения границ стабильности ОЦК и ГЦК фаз ([78-80] и ссылки в [80]);
- ◇, - - - - Измерение кривой плавления [48];
- ◆ Наблюдаемые скачки электросопротивления [48];
- ⋯ гипотетические границы фаз.

Теория:

- ▲, ▼ твердая и жидкая фазы, МД-моделирование [45];
- наш расчет кривой плавления;
- наш расчет перехода ОЦК→ГЦК;
- · - · предложенная линия равновесия ОЦК–ГЦК.

Область стабильности ГЦК фазы Li (10 – 40 ГПа)

В настоящей работе был также выполнен расчет кривой плавления Li в ГЦК фазе с использованием еще одного значения постоянной Линдемана (0.125). Это значение было выбрано из условия совпадения рассчитанной температуры плавления на границе ГЦК фазы (~10 ГПа) с экспериментальным значением, полученным в новых измерениях [48] (см. рис. 3.17). Отметим, что вид рассчитанной кривой плавления Li в интервале давлений 10 – 30 ГПа в ГЦК фазе существенно отличается от $T_m(p)$ для ГЦК Na. Расчет фононных спектров $g(\omega)$ показывает, что в ГЦК Li, как и в Na, частоты продольных мод превышают поперечные, и основной вклад в величину $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ дает низкочастотная область. Поэтому отличие кривых $T_m(p)$ в ГЦК Li и Na связано, главным образом, с различным поведением нижней поперечной моды T1 при повышении давления. В литии мода T1 также смягчается на направлении ГК (см. рис. 3.11б), однако это смягчение происходит не на всем направлении ГК, а лишь в узком интервале \mathbf{q} -векторов, фактически в одной \mathbf{q} -точке. Более того, судя по виду зависимостей $\omega(\mathbf{q})$ при малых \mathbf{q} , в ГЦК Li при сжатии происходит не смягчение, а напротив, возрастание модуля C' . В результате функция $g(\omega)$ при сжатии лишь слабо изменяется в низкочастотной области и, соответственно, не происходит значительного уменьшения $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ и существенного падения T_m . Заметного падения кривой плавления Li можно ожидать в области давлений 30–40 ГПа, где, судя по всему, существенно влияние ангармонизма.

После проведения диссертационных исследований и публикации экспериментальных данных [12] были опубликованы результаты еще двух расчетов кривой плавления лития [46, 47], выполненные методом первопринципного МД-моделирования, т.е. с учетом ангармонизма. В этих работах получено значительное падение $T_m(p)$ до комнатных температур в ГЦК фазе, что соответствует эксперименту. Отметим, что в работе [46] моделировалось плавление только ОЦК фазы Li, хотя диапазон давлений составлял 0 – 30 ГПа. В работе [47] получено, что при каждом значении давления температура плавления ОЦК фазы на небольшую величину (фактически, на пределе точности расчета) превышает T_m для ГЦК фазы. На

этом основании в работе [47] предполагается, что при повышении температуры литий может сначала переходить в ОЦК фазу, и лишь затем плавиться. Однако это противоречит последним экспериментальным данным [48], где наблюдается отчетливый скачок T_m при $p \sim 10$ ГПа, который авторы [48] связывают с переходом ОЦК–ГЦК.

3.5. Выводы

Таким образом, были вычислены из первых принципов фононные спектры и тепловые колебания атомов, а затем, используя критерий Линдемана, были определены кривые плавления $T_m(p)$ лития и натрия в ОЦК и ГЦК фазах. Простой подход с использованием единой константы Линдемана для ОЦК и ГЦК фаз дает количественное описание поведения $T_m(p)$ в Na в широком интервале p (до 1 Мбар) и T (300 – 1000 К). Установлено, что аномальное поведение T_m в Na в интервале до ~ 1 Мбар объясняется смягчением фононного спектра и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.

Показано, что подход с единой константой Линдемана для ОЦК и ГЦК фаз неприменим для Li вблизи тройной точки ОЦК-ГЦК-жидкость. Это обусловлено «мягкостью» фононного спектра ОЦК лития, что само по себе является необходимым условием для существования высокотемпературной ОЦК фазы. Подобная ситуация может возникать и в других системах, где структурный переход определяется в основном вкладом свободной энергии фононов. Кроме того, в интервалах 5–10 ГПа и 30–40 ГПа квазигармонический расчет фононного спектра Li невозможен из-за динамической неустойчивости (при $T = 0$ К) ОЦК и ГЦК фаз, соответственно. Сделан вывод, что для количественного описания плавления лития в этих областях важен учет ангармонических эффектов. Предсказано, что бóльшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы лития по сравнению с ОЦК фазой должна приводить к скачку температуры плавления при $p \sim 10$ ГПа, который соответствует линии перехода ОЦК–ГЦК, вычисленной с помощью сравнения свободных энергий двух фаз. Наличие скачка и положение линии равновесия

ОЦК–ГЦК подтверждаются новейшими экспериментальными исследованиями лития.

Первопринципное численное моделирование плавления Na. Влияния ангармонизма на термодинамические свойства и динамику решетки.

4.1. Введение

В предыдущей главе были представлены результаты по плавлению Na и Li в ОЦК и ГЦК фазах, полученные на основе первопринципного расчета динамики решетки. В рамках простого подхода, сочетающего первопринципные расчеты фононных спектров с использованием эмпирического критерия Линдемана, было дано количественное описание немонотонной кривой плавления Na. Эти расчеты были выполнены в квазигармоническом приближении, т.е. в предположении, что фононные частоты неявно зависят от температуры только за счет теплового расширения. В таком подходе не учитываются эффекты “истинного” ангармонизма. Эффекты ангармонизма возрастают при увеличении среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов с ростом температуры и могут приводить к существенной температурной зависимости фононных частот. Высокие (~1000 К) температуры исследуемой системы, как и сильное смягчение поперечных фононов в ГЦК фазе Na при сжатии могут, в принципе, приводить к заметным ангармоническим эффектам. Поэтому, несмотря на хорошее согласие квазигармонических расчетов плавления Na, представленных в главе 3, с экспериментом, оставался невыясненным вопрос о влиянии ангармонических взаимодействий на фазовую диаграмму Na в области высоких давлений и температур. Для выяснения этого вопроса было проведено исследование плавления Na методом первопринципной молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера (см. раздел 2.5) а также вычисление фононных спектров на основе расчета динамического структурного фактора (см. раздел 2.6). В следующем разделе 4.2 описаны способы определения температуры плавления при молекулярно-динамическом моделировании. В этом же разделе также приведены результаты, демонстрирующие применение изложенной

методики к простой модельной системе – кристаллу аргона. В оставшейся части главы 4 представлены результаты исследования плавления Na.

4.2. Способы определения температуры плавления. Исследование плавления на примере модельной системы.

Как упоминалось в главе 1, наиболее обоснованными подходами к определению температуры плавления T_m являются двухфазное моделирование или же сравнение вычисленных свободных энергий твердой и жидкой фаз. Однако при использовании первопринципного моделирования эти методы слишком затратны, поэтому в настоящей работе для определения температуры плавления (T_m) использовались более простые способы. В первом подходе моделировался постепенный нагрев системы, при этом точка плавления определялась по началу неограниченного роста среднеквадратичного смещения атомов от времени моделирования t , что соответствует началу диффузии в жидкой фазе. Средний квадрат смещения атомов можно вычислить по следующей формуле:

$$\langle \mathbf{u}^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle = \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |\mathbf{R}_n(t+t_0) - \mathbf{R}_n(t_0)|^2, \quad (4.1)$$

где \mathbf{R}_n — положения ионов, N_t — число временных шагов. Поскольку здесь термодинамическое усреднение по ансамблю $\langle \dots \rangle$ заменяется усреднением по дискретному времени, суммирование в (4.1) выполняется по конфигурациям системы в разные моменты времени, т.е. вдоль траекторий частиц.

Другой способ определения температуры плавления был предложен в работе Raveché–Mountain–Streett [84] (в настоящей работе он будет далее по тексту называться критерием RMS). Этот эмпирический критерий основан на изменении характерного вида парной корреляционной функция $g(r)$ при плавлении. Функция $g(r)$ затухает в жидкости намного быстрее, чем в кристалле. Согласно критерию RMS, в жидкости отношение амплитуд первого минимума и первого максимума парной корреляционной функции $\Gamma =$

$g(r_{1\min})/g(r_{1\max})$ должно быть выше порогового значения, равного 0.2 ± 0.02 . Наличие этого порогового значения позволяет определить точку плавления кристалла.

Исследование модельной системы

Для отработки методики исследования плавления веществ с помощью молекулярно-динамического моделирования были проведены тестовые расчеты для простой модельной системы – кристалла аргона (Ar). Напомним, что аргон является инертным газом, то есть его электронная оболочка полностью заполнена. Аргон кристаллизуется в гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с периодом 0.526 нм. Он имеет атомный номер 18, атомную массу 39.948 а.е.м. и температуру плавления 83.8 К. Взаимодействие между атомами с достаточно хорошей точностью может быть описано парным потенциалом Леннарда-Джонса (ПЛД):

$$U_{pair}^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

где σ - минимальное расстояние между атомами, ближе которого они практически никогда не сходятся, а ε - глубина потенциальной ямы (ее можно ассоциировать с энергией связи). При моделировании аргона в настоящей диссертационной работе использовался ПЛД с параметрами, взятыми из работы [61]: $\varepsilon/k_B = 119.8$ К, $\sigma = 0.341$ нм.

Для проведения расчетов были использованы пакеты программ MOLLY [86] и DL_POLY [85], а визуализация процесса моделирования осуществлялась с помощью специальной программы VMD [87]. Были проведены две серии вычислений: при нулевом давлении и при постоянном внешнем давлении 100 МПа \approx 1000 атм. В каждой серии отдельно проводилось моделирование при каждой выбранной фиксированной температуре. Каждая серия начиналась с температуры приблизительно на ~ 20 К ниже ожидаемой температуры плавления. Вначале каждого моделирования атомы располагались в узлах кристаллической решетки с периодом 5.26 Å, а их скорости задавались в соответствии с Максвелл – Больцмановским

распределением при выбранной температуре. МД ячейка состояла из $7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек, т. е. всего система состояла из 1372 атомов. Время каждого моделирования составляло ~ 10 пс, при этом шаг по времени составлял 0.01 пс.

В процессе каждого моделирования вычислялись средние значения кинетической и потенциальной энергии, температуры и параметров МД ячейки за определенные промежутки времени. В процессе эволюции системы МД ячейка немного увеличивалась в размерах, но оставалось практически кубической для обеих серий и всех температур, при которых система не плавилась. После каждого моделирования вычислялась парная корреляционная функция $g(r)$, а также среднеквадратичное смещение атомов по формуле (4.1). Наступление плавления определялось как визуально – у системы начинала отсутствовать кристаллическая структура, так и по возникновению неограниченного возрастания среднеквадратичного смещения частиц во времени. После этого по формуле (3.1) вычислялся параметр Линдемана L .

По результатам проведенного моделирования для каждой серии вычислений были построены графики зависимости среднеквадратичного смещения атомов от времени при различных температурах (см. рис. 4.1). На всех приведенных далее рисунках представлены зависимости, соответствующие давлению $p = 0$. Зависимости, рассчитанные для $p = 100$ МПа, имеют аналогичный вид и здесь не приводятся.

Из рис. 4.1 видно, что при переходе через некоторую температуру на очень малую величину (в проведенном моделировании на 0.001 К) сразу происходит плавление: кристаллическая структура разрушается и среднеквадратичное смещение неограниченно возрастает со временем (через некоторое время его значение доходит до величины, определяющейся размером всей МД ячейки).

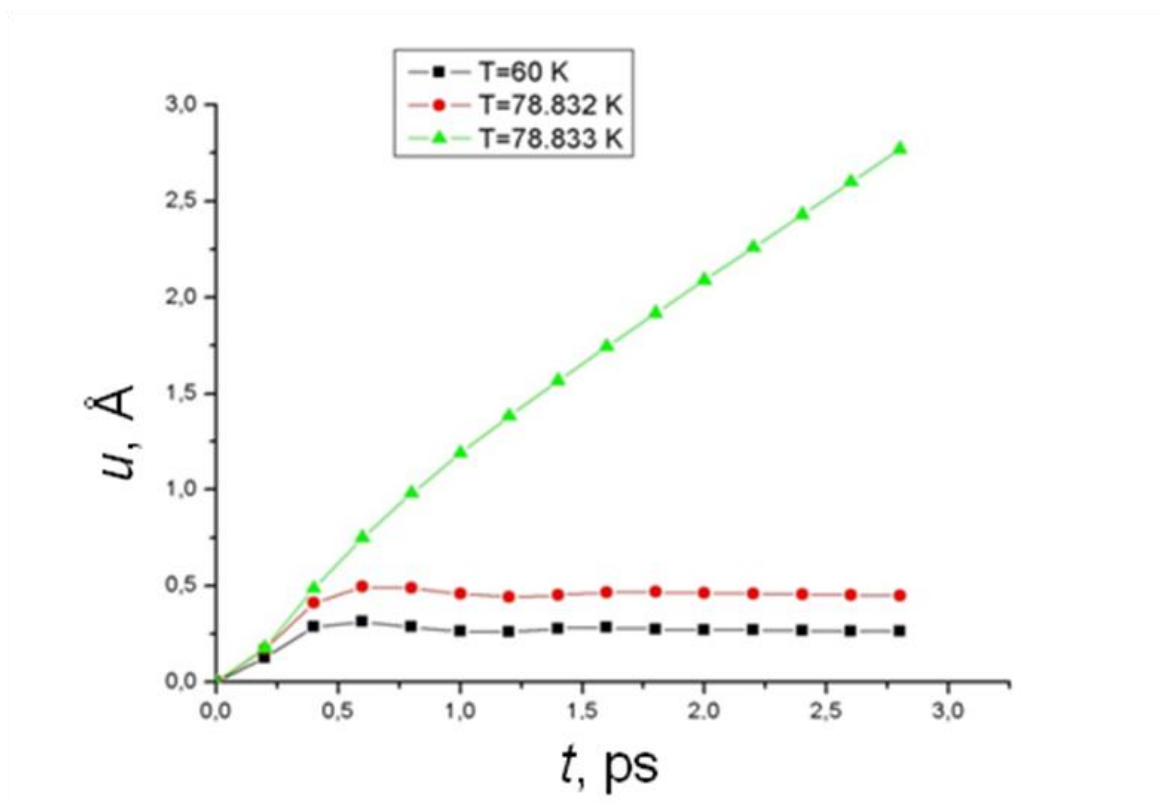


Рис. 4.1. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от времени для различных температур при нулевом внешнем давлении.

В результате расчетов были получены следующие значения для температуры плавления: при нулевом давлении $T_{\text{пл}}=77.83$ К, а при $p = 100$ МПа – $T_{\text{пл}} = 104.3$ К, что достаточно неплохо согласуется с результатами реальных экспериментов (с точностью $\approx 6\%$). Как и следовало ожидать, температура плавления растет с ростом внешнего давления, т. к. плотность твердой фазы у аргона превосходит плотность жидкой.

Проверка критерия Линдемана

На рис. 4.2 представлена рассчитанная при нулевом давлении температурная зависимость среднеквадратичного смещения атомов, отнесенного к параметру решетки.

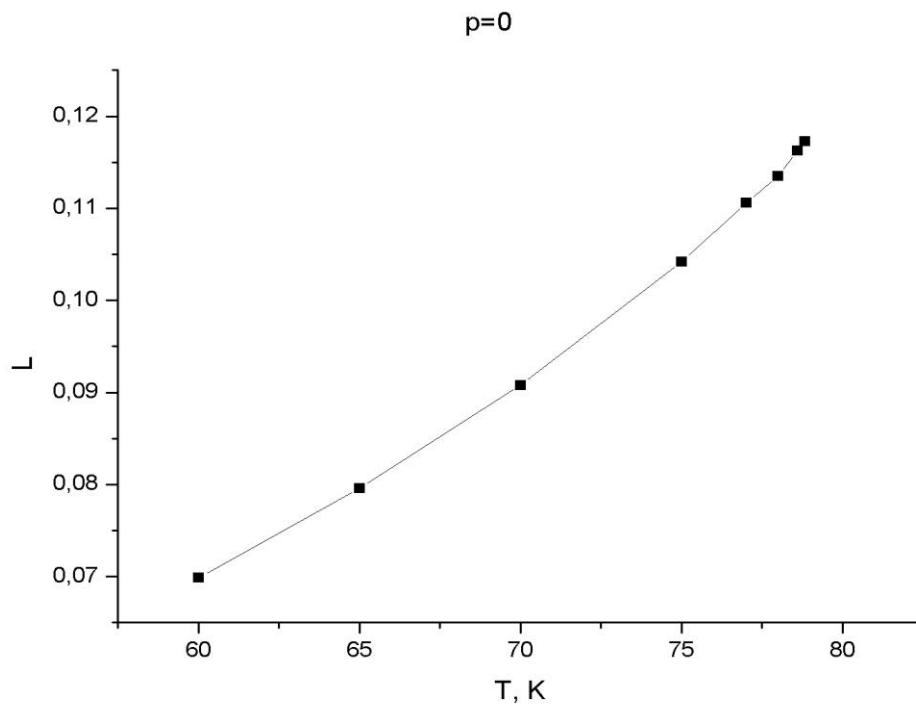


Рис. 4.2. График зависимости отношения среднеквадратичного смещения атомов к параметру решетки от температуры при нулевом давлении.

В области кристаллического состояния вещества (далеко от температуры плавления) данная зависимость представляет собой плавную линию (точки почти ложатся на прямую). В результате тщательного моделирования вблизи температуры плавления было выяснено, что данная кривая не имеет никаких дополнительных особенностей и плавно продолжается вплоть до самой точки плавления. Максимальное значение отношения среднеквадратичного смещения к параметру решетки, при котором плавление еще не наступает, и является значением постоянной Линдемана L . Для случая $p = 0$ найденное значение L равно 0.117, а для $p = 100$ МПа – 0.135, что несколько ниже ожидаемых значений 0.15 – 0.16. Аналогичный результат был получен и в других работах, например в [2].

Проверка критерия RMS

Для проверки критерия RMS были также рассчитаны парные корреляционные функции $g(r)$ при нулевом давлении и различных температурах в твердой и жидкой фазах (см. рис. 4.3).

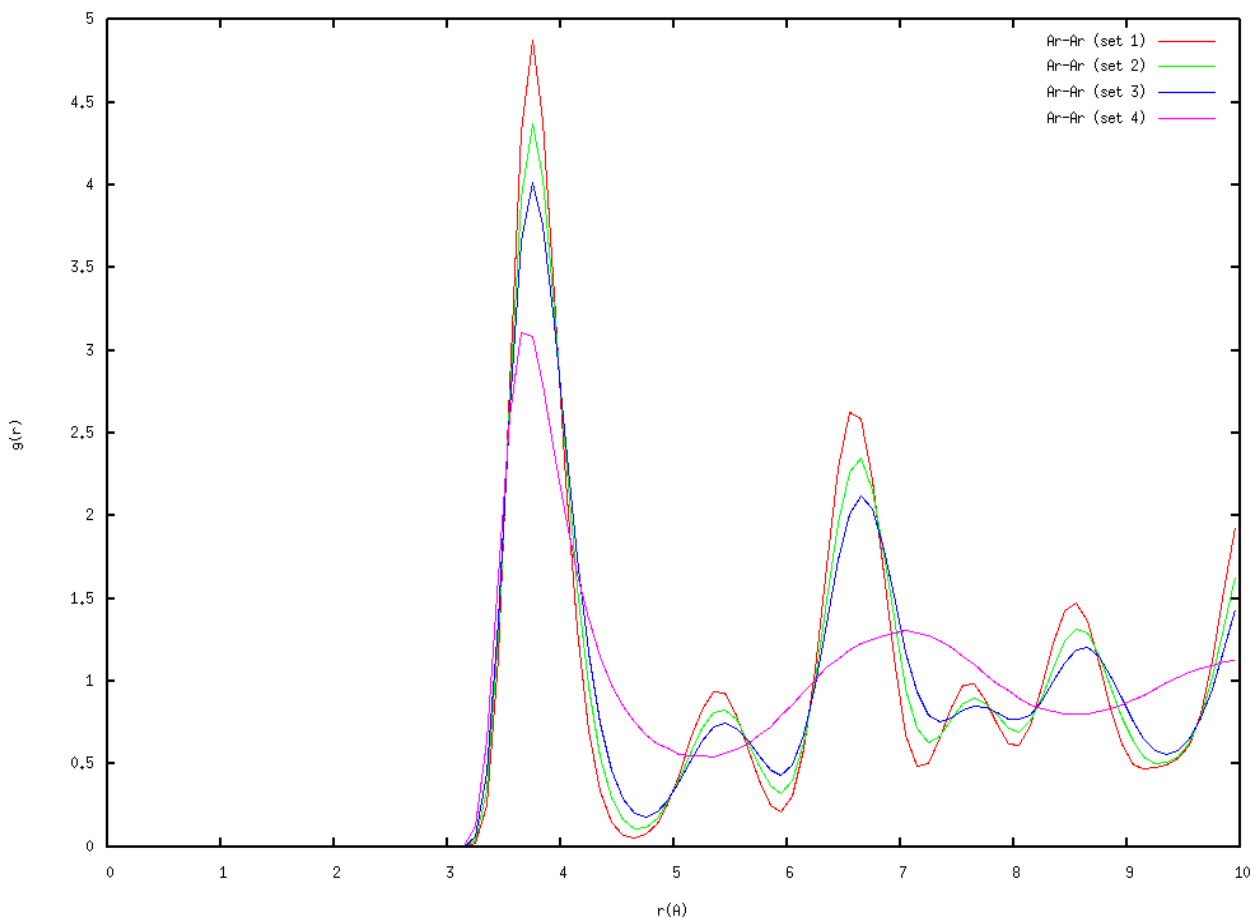


Рис.4.3. Парные корреляционные функции при нулевом давлении и температурах:
1) 60 К; 2) 70 К; 3) 78.83 К; 4) 78.84 К.

В кристаллическом состоянии парная корреляционная функция имеет характерный вид с большими пиками, положение которых определяется структурой кристаллической решетки. При увеличении температуры парная корреляционная функция медленно изменяется (пики немного уменьшаются по высоте и размываются). При переходе через точку плавления данная функция резко изменяет свой вид и при дальнейшем увеличении температуры снова изменяется медленно. Полученные парные корреляционные функции для аргона в полной мере соответствуют данному описанию. По парной

корреляционной функции жидкости при температуре плавления были вычислены значения величины Γ . Для случая $p = 0$ величина Γ была 0.178, а для $p = 100$ МПа – 0.177, что согласуется с указанной в описании критерия RMS областью возможных значений Γ .

Таким образом, описанная методика расчета кривой плавления позволяет получить температуры плавления, достаточно близкие к экспериментальным результатам. Исследование полуэмпирических критериев плавления (критерия Линдемана и критерия RMS) показало, что они являются приемлемыми для приближенного вычисления температуры плавления данной системы.

Расчет фононных спектров

Описанный в разделе 2.6 метод позволяет вычислить фононные частоты системы с помощью динамического структурного фактора, рассчитанного на основе молекулярно-динамических траекторий. Для реализации данного подхода автором диссертационной работы была написана специальная программа. Для проверки и тестирования данной методики были рассчитаны фононные частоты исследуемой модельной системы. Было проведено новое более точное моделирование данной системы. Взаимодействие частиц, как и в предыдущих моделированиях, определялось потенциалом Леннарда - Джонса с такими же параметрами. При этом была взята система, состоящая из $8 \times 8 \times 8$ элементарных ячеек, т. е. содержащая уже 2048 частиц. Время моделирования также было увеличено до ~ 50 пс, при этом временной шаг составлял 0.01 пс. Температура моделирования составляла ~ 60 К, что позволило избежать влияния квантовых эффектов, связанных с нулевыми колебаниями системы.

По рассчитанным молекулярно – динамическим траекториям был вычислен динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$ для различных волновых векторов \mathbf{q} . На рис. 4.4 представлены графики ДСФ $S(\omega)$ для продольной моды [100] (Γ –X). Стоит отметить, что из-за периодических граничных условий в случае сверхъячейки $8 \times 8 \times 8$ разрешенные значения вектора \mathbf{q} в направлении [100] равны $\{1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4, 7/8, 1\}$. Получившиеся зависимости $S(\omega)$ представляют собой ярко выраженные пики на частотах,

равных искомым значениям соответствующих фононных частот ω при данном волновом векторе \mathbf{q} . На рис. 4.5 показаны рассчитанные через ДСФ фононные частоты продольных и поперечной мод в основных направлениях в \mathbf{q} – пространстве.

Для проверки полученных результатов фононные спектры исследуемой модельной системы были также вычислены в рамках стандартного расчета динамики решетки в гармоническом приближении (см. формулы (2.14), (2.15) и (2.16)). При этом параметры системы (объем элементарной ячейки и параметры потенциала взаимодействия между частицами) совпадали с параметрами, использованными в молекулярно – динамическом моделировании. Для расчетов использовался пакет программ GULP [88]. Полученные фононные спектры в основных направлениях в \mathbf{q} – пространстве также представлены на рис. 4.5. Видно, что фононные частоты, полученные в рамках обоих методов, совпадают с достаточно хорошей точностью. Таким образом, описанную в разделе 2.6 методику можно использовать для адекватного расчета фононных частот.

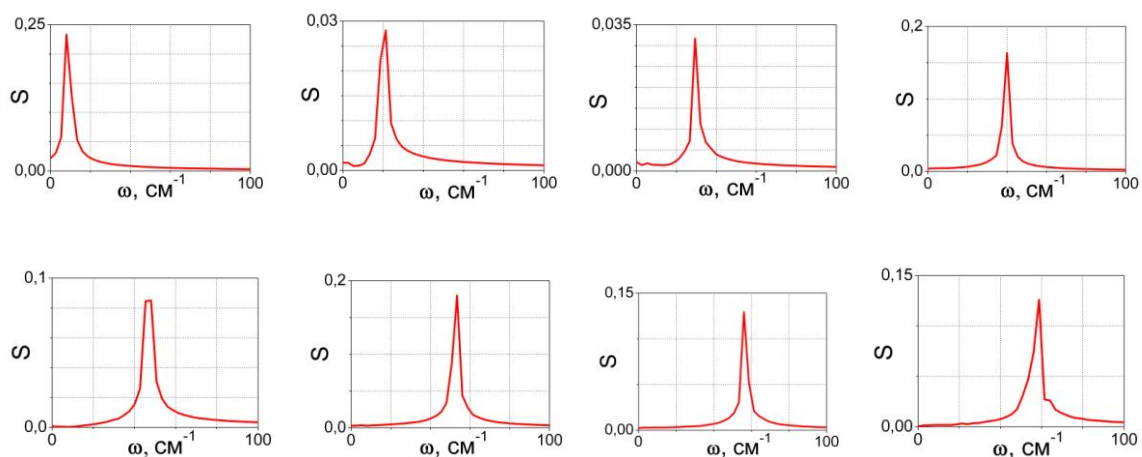


Рис. 4.4. Динамический структурный фактор $S(\omega)$ при нулевом давлении и $T = 60$ К. Показаны продольная мода для $\mathbf{q} = (\xi 0 0)2\pi/a$, значения q равны $\{1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4, 7/8, 1\}$.

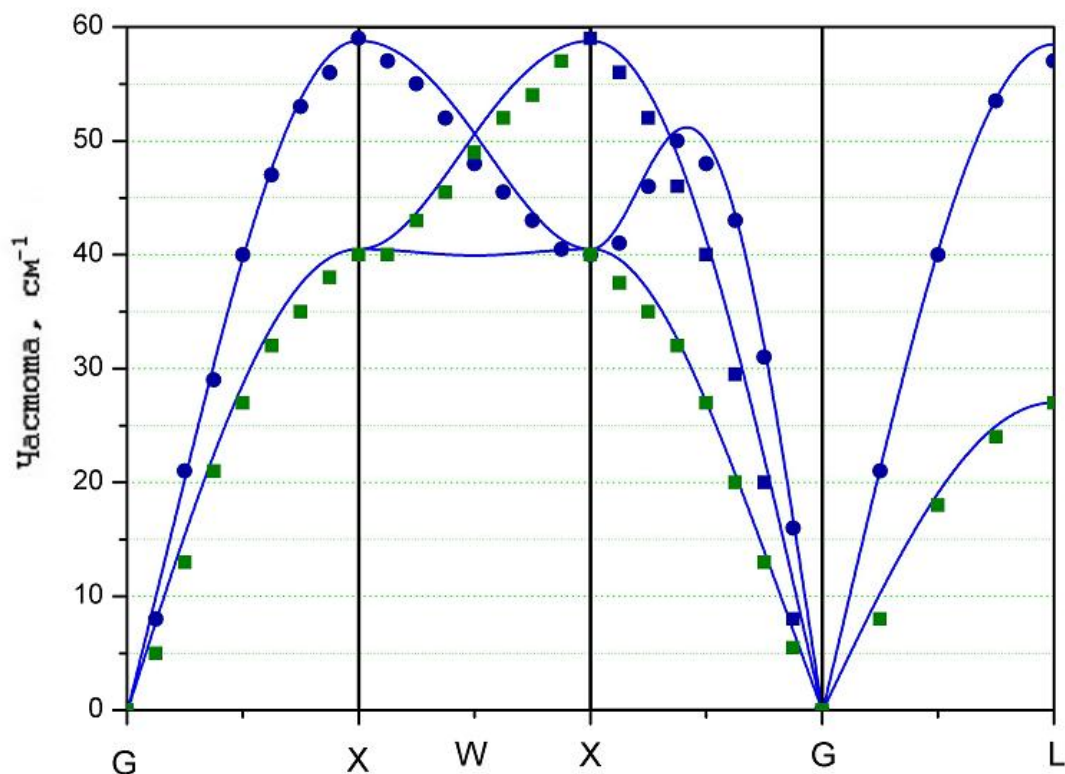


Рис. 4.5. Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, отвечающим пикам $S(\omega)$ (точки) с гармоническим расчетом (сплошные линии).

4.3. Методика первопринципного молекулярно-динамического моделирования.

В настоящей диссертационной работе численное моделирование Na было выполнено методом первопринципной молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера (BOMD) в версии, реализованной в программном пакете CPMD [89]. Описание данного подхода представлено в разделе 2.5.

Как уже упоминалось в разделе 2.4, в гамильтоновой системе должна сохраняться полная энергия E , а в состоянии равновесия — также и температура T . Использование конечно-разностного алгоритма интегрирования уравнений Ньютона приводит к возникновению флуктуаций E , T и других термодинамических величин вокруг средних значений. Амплитуда флуктуаций зависит от шага интегрирования, числа частиц в системе и других параметров. Для более точного определения средних величин желательно использовать большое число частиц N в системе и малый временной шаг Δt . Таким образом, с учетом необходимости больших вычислительных затрат, требуется тщательная оптимизация параметров моделирования.

При моделировании ОЦК и ГЦК фаз Na были выбраны сверхъячейки, содержащие, соответственно, $4 \times 4 \times 4$ (128 атомов) и $3 \times 3 \times 3$ (108 атомов) кубических элементарных ячеек. С целью повышения точности при расчете динамических корреляций в ГЦК фазе использовалась сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$ (256 атомов). Временной шаг Δt выбирался равным 3.6 фс для ОЦК фазы и 2.4 фс для ГЦК фазы. Эти величины примерно отвечают значению $t_{\min}/30$, где t_{\min} — минимальный период колебаний в исследуемой системе, который оценивается из максимальной частоты фононов. В практике подобных расчетов приемлемым обычно считается выбор $\Delta t/t_{\min} \sim 0.1 - 0.01$. Тестовые вычисления показали, что интересующие нас статические и динамические характеристики не изменяются при уменьшении шага до 1 фс. При каждом значении объема сверхъячейки моделирование проводилось для нескольких значений температуры, последовательно повышаемой вплоть до плавления

системы. При этом, как правило, оказывалось достаточно выполнить около 6000 шагов Δt , что отвечает времени моделирования порядка 20 пс.

Минимизация функционала электронной плотности на каждом временном шаге проводилась методом первопринципного псевдопотенциала в базисе плоских волн. При этом использовался сохраняющий норму нелокальный псевдопотенциал Труллера–Мартинса с конфигурацией валентных электронов s^1 и с учетом взаимодействия валентных и остовных электронов [89]. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной электронной плотности (LDA). Энергия обрезания плоских волн E_{cut} составляла 20 Ry. При повышении E_{cut} до 40 Ry траектории частиц, описывающие эволюцию системы, практически не изменялись. Интегрирование в обратном пространстве проводилось с использованием только Γ -точки. Как показали наши тестовые расчеты, получаемые результаты в пределах численной точности совпадают с полученными при интегрировании по $2 \times 2 \times 2 = 8$ особым \mathbf{k} -точкам Монкхорста–Пака. Моделирование проводилось в NVT -ансамбле (N — число частиц, V — объем, T — температура). Для термализации системы и изменения температуры в ней использовалась цепочка из четырех термостатов Нозе–Гувера [63, 64] с временем релаксации ~ 0.1 пс.

4.4. Результаты первопринципного моделирования плавления Na

В настоящей работе при проведении первопринципного МД-моделирования наступление плавления в системе определялось, прежде всего, по началу линейного роста среднеквадратичного смещения атомов как функции времени моделирования t . Описание этого критерия изложено в разделе 4.2. Тестовые расчеты простой модельной системы (см. раздел 4.2), а также имеющиеся в литературе данные показывают, что использование такого способа позволяет определить момент наступления плавления с достаточно хорошей точностью.

В предыдущем квазигармоническом расчете среднеквадратичное отклонение атомов при заданной температуре T вычислялось по формуле

(2.32), при этом фононные частоты определялись с помощью расчетов “из первых принципов” (см. раздел 2.2). В методе молекулярной динамики среднеквадратичное смещение атомов можно вычислить по формуле (4.1).

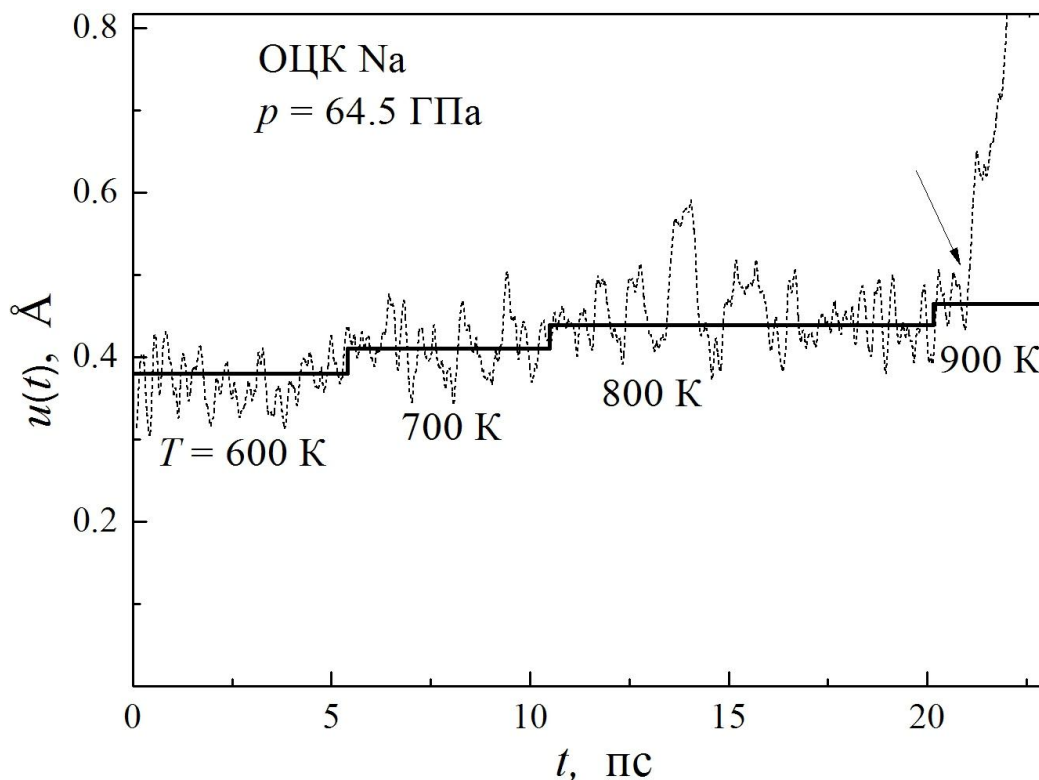


Рис. 4.6. Среднеквадратичное отклонение атомов $u(t)$ (пунктир) для ОЦК натрия при $p = 64.5 \text{ ГПа}$. Цифрами под графиком указаны температуры T . Сплошной линией представлены значения $u(t)$, полученные в квазигармоническом расчете при тех же температурах (см. главу 3). Стрелкой отмечено начало возрастания $u(t)$ с увеличением времени моделирования, что отвечает возникновению диффузии в расплаве. Плавление системы происходит в интервале между 800 и 900 К.

В твердой фазе величина $\langle \mathbf{u}^2(t) \rangle$ после наступления термализации перестает зависеть от времени и становится равной своему термодинамическому среднему значению при данной температуре $\langle \mathbf{u}^2(T) \rangle$. На рис. 4.6 пунктиром изображено вычисленное среднеквадратичное отклонение атомов $u(t)$ (ниже так будет сокращенно обозначаться $\sqrt{\langle u^2(t) \rangle}$) при различных температурах T . Расчет выполнен для ОЦК фазы Na при объеме, отвечающем давлению 64.5 ГПа, т.е. непосредственно перед структурным переходом из

ОЦК в ГЦК фазу. Видно, что функция $u(t)$ в твердом состоянии (при $T \leq 800$ К) флуктуирует вокруг некоторого среднего значения, близкого к величине u , полученной в квазигармоническом расчете при тех же температурах (сплошная линия). В жидком состоянии (при $T \geq 900$ К) среднеквадратичное отклонение линейно возрастает со временем, что отвечает возникновению диффузии в жидкой фазе ($\langle u^2(t) \rangle \sim Dt$, где D — коэффициент диффузии).

Таким образом, был получен интервал температур ΔT , внутри которого происходит плавление. При моделировании температура повышалась, как правило, с шагом 100 К (выбор шага по T обсуждается ниже). Поведение $u(t)$ при других значениях объема выглядит аналогично как в ОЦК, так и в ГЦК фазе и также согласуется со значениями среднеквадратичных смещений, полученных в квазигармоническом расчете (глава 3).

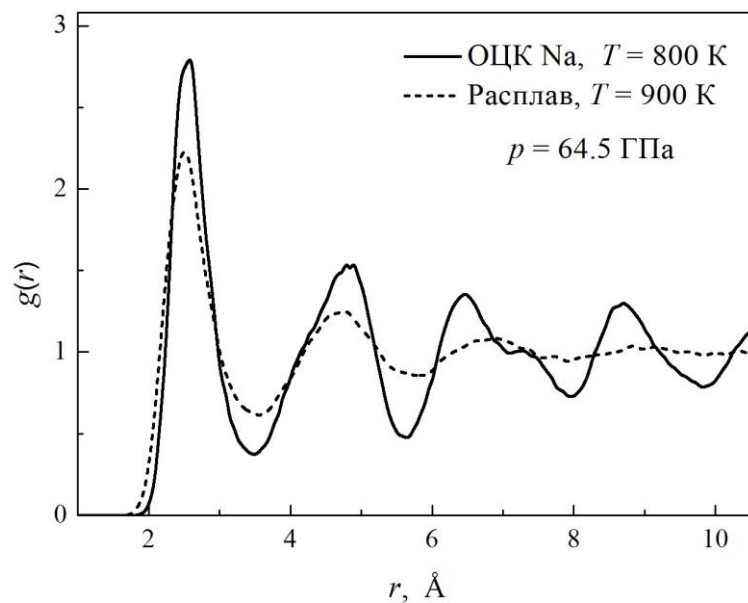


Рис. 4.7. Парная корреляционная функция $g(r)$ для ОЦК фазы натрия (сплошная линия) и его расплава (пунктир) при том же давлении $p = 64.5$ ГПа, что и на рис. 4.6. Согласно критерию RMS, температура плавления T_m лежит в интервале от 800 до 900 К, что согласуется с определением T_m по возникновению диффузии в расплаве на рис. 4.6.

Для проверки согласованности нашего подхода были проведены расчеты температуры плавления с помощью критерия RMS. Возможность применения критерия RMS была подтверждена на примере тестовых расчетов

плавления модельной системы – кристалла аргона (см. раздел 4.2). Парная корреляционная функция $g(\mathbf{r})$ вычислялась по формуле (2.40). На рис. 4.7 представлены функции $g(r)$ при том же давлении $p = 64.5$ ГПа, что и на рис. 4.6. Сплошной линией показана функция $g(r)$ для ОЦК натрия, пунктиром — для расплава. Согласно критерию RMS, плавление происходит в интервале между 800 и 900 К, т.е. оба критерия плавления в пределах точности вычислений дают совпадающие результаты. Такая же картина наблюдается и при других давлениях как в ОЦК, так и в ГЦК фазе.

Как уже упоминалось, при моделировании система нагревалась с шагом $\Delta T = 100$ К, т.е. T_m получена с точностью до ± 50 К. Для выяснения возможных пределов точности определения T_m были выполнены тестовые молекулярно-динамические расчеты системы из 1372 атомов аргона (ячейка $7 \times 7 \times 7$) с парным потенциалом типа Леннарда-Джонса (см. раздел 4.2). В этой системе при достаточно большом числе частиц и достаточно длительном времени моделирования можно существенно уменьшить интервал ΔT и, соответственно, определить T_m с очень высокой точностью (менее 0.01 К). Однако при малом числе частиц в леннард-джонсовской системе Ag (например, 108 атомов, ячейка $3 \times 3 \times 3$) получен примерно такой же результат, как и для натрия: интервал ΔT составляет порядка нескольких десятков градусов, причем внутри интервала иногда наблюдается «задержанное» плавление, напоминающее метастабильное состояние в системе из 108 атомов натрия (рис. 4.8). Классическое молекулярно-динамическое моделирование для Ag проводилось с помощью программы DL_POLY [85].

Была проверена возможность сокращения интервала описанного выше ΔT , и, таким образом, увеличения точности определения температуры плавления при первопринципном моделировании системы из ~ 100 – 200 атомов Na. Как оказалось, при низких давлениях (до ~ 10 ГПа) можно уменьшить ΔT до 50 К, однако далее, в области максимума $T_m(p)$, моделирование в интервале $T_m \pm 25$ К приводит лишь к метастабильным состояниям системы. В качестве примера на рис. 4.8 представлена функция $u(t)$ для ОЦК фазы вблизи максимума кривой плавления ($p = 27.5$ ГПа). Обозначения такие же, как на рис. 4.6.

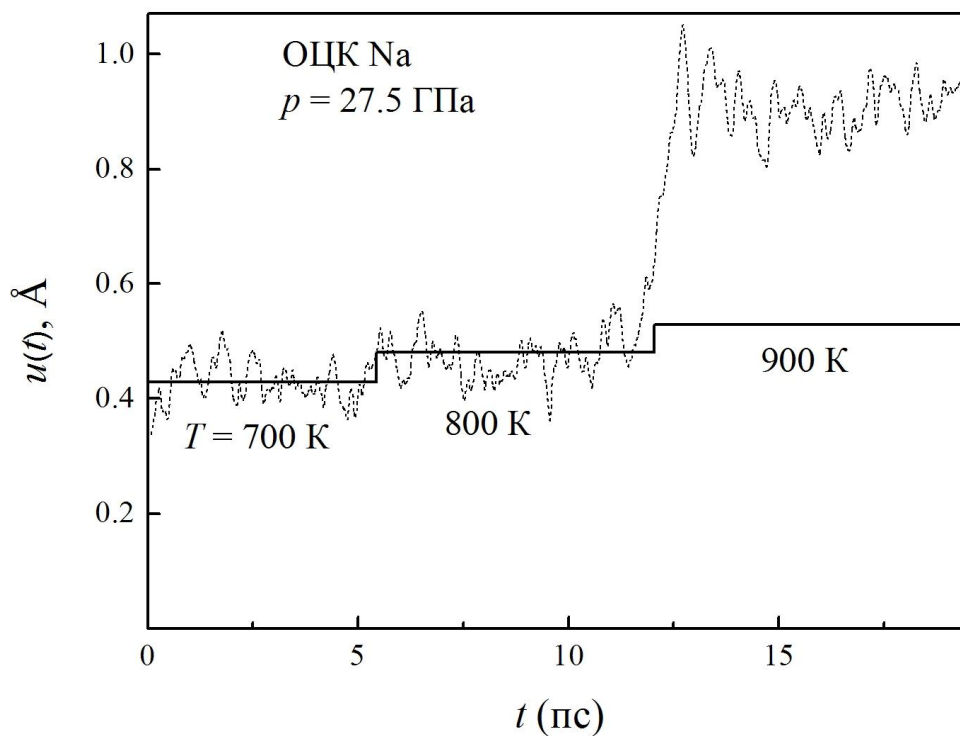


Рис. 4.8. Среднеквадратичное отклонение атомов $u(t)$ как функция времени моделирования t (пунктир) для ОЦК натрия в области максимума кривой плавления ($p = 27.5$ ГПа). Обозначения соответствуют рис. 4.6. Поведение $u(t)$ при 900 К отвечает метастабильному состоянию перегретого твердого тела.

Видно, что при $T = 900 \text{ K}$ функция $u(t)$ резко возрастает, а затем стабильно флуктуирует вокруг некоторого среднего значения, которое существенно превышает величину, отвечающую критерию Линдемана. Однако неограниченного роста $u(t)$ при 900 К, как должно быть в случае жидкости, не наблюдается. Таким образом, система находится в метастабильном состоянии перегретого твердого тела. Из теории и практики моделирования известно, что подобное состояние может быть довольно устойчивым и что система может выйти из него при изменении начальных условий или при внесении малого возмущения (см., например, [61]). Для ОЦК Na при 27.5 ГПа повышение заданной температуры на 50 К позволило получить стабильные твердое и жидкое состояния соответственно при 850 и 950 К, при этом, однако, интервал ΔT остался по-прежнему равным 100 К.

Отметим, что в расчете [36], выполненном с помощью программы Quantum Espresso, интервал ΔT варьируется от 50 К при $p \leq 20$ ГПа до 200 К при $p > 90$ ГПа (см. рис. 1 в [36]). В работе [36] также наблюдалось возникновение метастабильных состояний внутри интервала $T_m \pm \Delta T/2$, особенно при низких давлениях, так что результаты при $p < 30$ ГПа рассматриваются в [36] как оценка T_m сверху. Для надежного определения T_m авторам работы [36] пришлось при некоторых давлениях уменьшить шаг интегрирования до ≤ 1 фс и увеличить время моделирования до $\sim 30\,000$ шагов, т.е. затраты вычислительных ресурсов в [36] оказались существенно больше, чем в нашем CPMD-расчете. При этом не вполне понятно, почему авторам [36] удалось определить T_m в области высоких давлений лишь с точностью до ± 100 К. Возможно, причина заключается в использовании более сложного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционного потенциала в этой работе.

На рис. 4.9 показаны результаты моделирования плавления Na методом BOMD в широком диапазоне давлений и температур. Видно, что молекулярно-динамические расчеты с разумной точностью согласуются как с экспериментальными данными (звездочки), так и с квазигармоническим расчетом с использованием критерия Линдемана (сплошная линия). Это говорит о малости вклада «истинного» ангармонизма в термодинамические свойства натрия. Отметим, что в ранних расчетах методом феноменологического псевдопотенциала ангармонический вклад в термодинамические свойства щелочных металлов (при относительно невысоких давлениях) также был оценен как незначительный вплоть до температуры плавления (см., например, [70]).

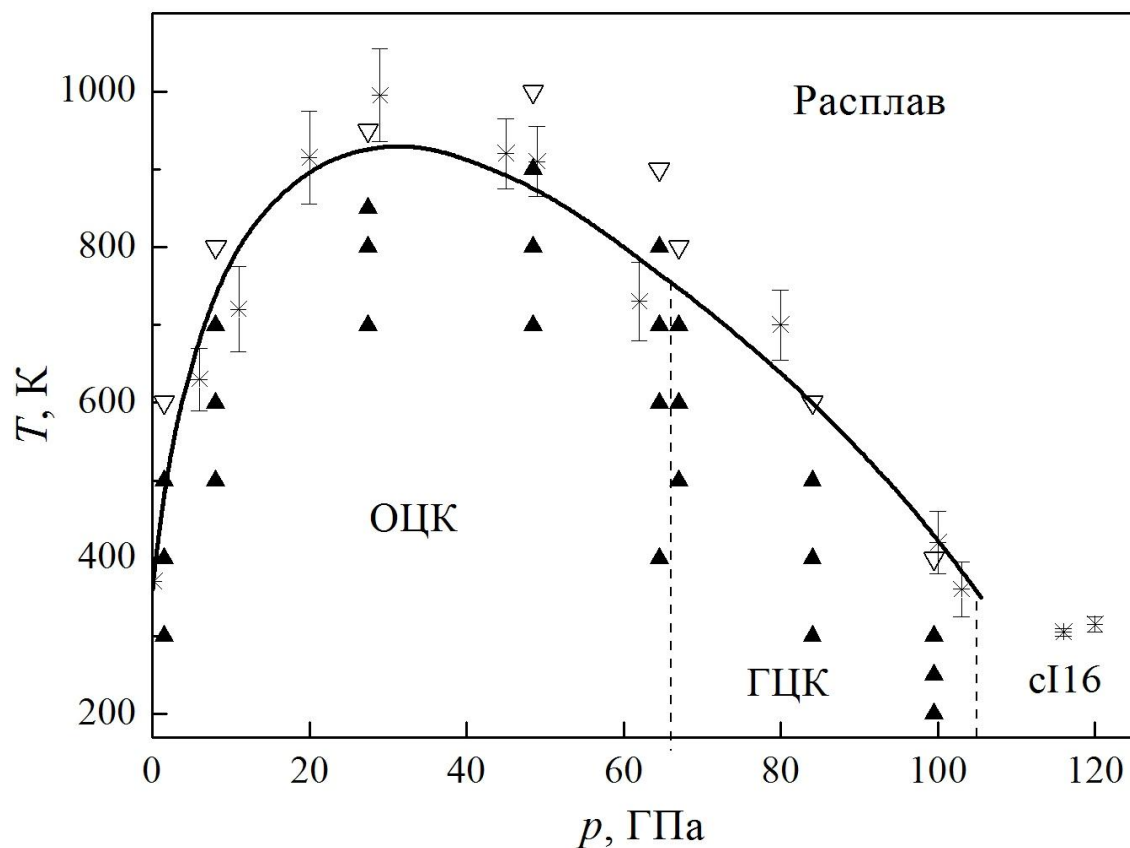


Рис. 4.9. Кривая плавления Na, вычисленная из первых принципов. Сплошная линия — расчет в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана (глава 3), треугольники — численное моделирование методом квантовой молекулярной динамики ВОМД. Черными и белыми треугольниками обозначены твердое и жидкое состояния, соответственно. Звездочками представлены экспериментальные данные [11] с указанием ошибки измерений. Вертикальными штриховыми линиями отмечены границы фаз ОЦК, ГЦК и с16 при комнатной температуре.

4.5. Динамический структурный фактор и фононные частоты

Вообще говоря, слабое влияние ангармонизма на термодинамику плавления не означает, что ангармонические эффекты мало сказываются и на всех других свойствах системы, в частности, на спектрах возбуждения. Чтобы исследовать влияние ангармонического взаимодействия на дисперсию фононных мод в кристаллическом Na, в нескольких точках (p , T) фазовой диаграммы был вычислен динамический структурный фактор (ДСФ) и однофононный вклад в него. Описание данного метода подробно изложено в разделе 2.6. Стоит отметить, что эта характеристика вещества измеряется, в частности, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов.

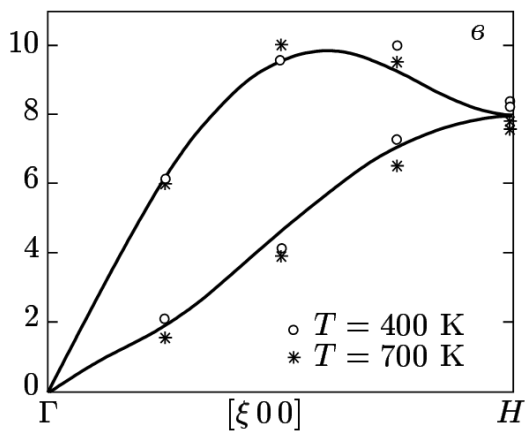
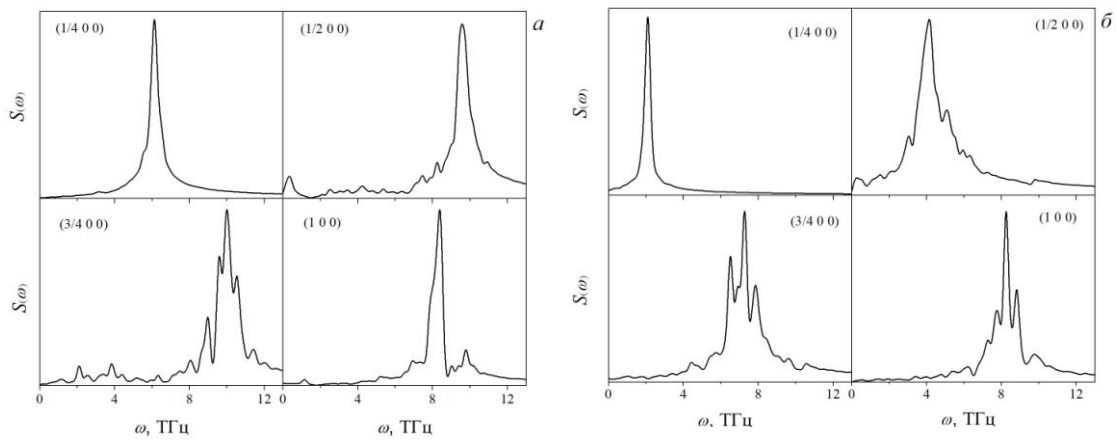
Расчет показал, что отличия в положении особенностей функций $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ (2.47) и $S(\mathbf{q}, \omega)$ (2.48) малы, т.е. изменение фононных частот за счет многофононных процессов в Na незначительно. Уширение фононных линий для функции $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ более существенно по сравнению с $S(\mathbf{q}, \omega)$, однако здесь представляют интерес именно положения пиков ДСФ, поэтому ниже приводятся результаты для однофононного вклада $S(\mathbf{q}, \omega)$.

На рис. 4.10а, б представлен однофононный ДСФ для ОЦК Na при $p = 64.5$ ГПа (перед переходом ОЦК→ГЦК) и $T = 400$ К (при этом давлении $T_m = 800$ К). Из-за периодических граничных условий в случае сверхъячейки $4 \times 4 \times 4$ доступные значения вектора q в направлении $[1\ 0\ 0]$ (ГН) зоны Бриллюэна равны $1/4$, $1/2$, $3/4$ и 1 (в единицах $2\pi/a$). Пики ДСФ, отвечающие продольным и поперечным модам, показаны на рис. 4.10а и 4.10б, соответственно. На рис. 4.10в линиями изображены дисперсионные кривые $\omega(\mathbf{q})$ для ОЦК фазы в направлении ГН, полученные в квазигармоническом расчете при том же давлении. Точками показаны частоты $\omega(\mathbf{q})$, полученные методом BOMD из пиков функции $S(\mathbf{q}, \omega)$ при двух значениях температуры: 400 и 700 К. Несовпадение полученных из ДСФ частот продольной и поперечной мод в точке Н (где они вырождены) дает минимальную ошибку определения $\omega(\mathbf{q})$ при моделировании. Можно заметить, что при возрастании температуры от 400 К до 700 К происходит слабое смягчение поперечной моды. Однако величину эффекта трудно с уверенностью выделить на фоне статистических

ошибок, связанных с небольшими размерами системы из 128 частиц и ограниченным временем моделирования. В целом, температурные сдвиги ДСФ малы, и результаты моделирования разумно согласуются с частотами $\omega(\mathbf{q})$, вычисленными в квазигармоническом приближении.

Функция $S(\mathbf{q}, \omega)$ для ГЦК натрия показана на рис. 4.11а, б. В случае ГЦК фазы ячейка $4 \times 4 \times 4$ содержит 256 частиц, вследствие чего время счета значительно увеличивается. Представлена только поперечная мода T_1 в направлении $[1\ 1\ 0]$ (ГК), которая наиболее сильно смягчается при сжатии. На рис. 4.11а показан $S(\mathbf{q}, \omega)$ при $p = 67$ ГПа (после перехода ОЦК→ГЦК) и $T = 500$ К ($T_m = 800$ К). Рис. 4.11б отвечает давлению $p = 99.5$ ГПа (перед переходом ГЦК→сI16) и $T = 250$ К ($T_m = 350$ К). На рис. 4.11в линиями представлена та же поперечная мода T_1 в направлении ГК, вычисленная в квазигармоническом приближении при тех же давлениях. Видно, что положения пиков ДСФ (показаны кружками) хорошо согласуются с частотами $\omega(\mathbf{q})$, вычисленными в квазигармоническом приближении.

Таким образом, ангармонический вклад в дисперсию фононных мод в Na невелик даже при температурах, близких к T_m . Отметим, что, несмотря на ограниченные размеры системы, доступные для моделирования методом BOMD, точность вычисления ДСФ в Na в принципе достаточна для определения фононных частот. Это означает, что использованный в настоящей работе подход может дать адекватное описание динамики решетки при высоких температурах и в случае более сложных систем, где затруднительно или невозможно применение метода линейного отклика.



$p = 64.5 \text{ ГПа}$

Рис. 4.10. (а, б) Динамический структурный фактор (в отн. ед.) для ОЦК Na при давлении 64.5 ГПа и температурах 400 и 700 К. Показаны продольная (а) и поперечная (б) моды для $\mathbf{q} = (\xi 0 0)2\pi/a$, значения q указаны цифрами. (в) Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, отвечающих пикам функции $S(\omega)$ на рис. а и б, с квазигармоническим расчетом (сплошная линия). Белые и черные кружки — продольные и поперечные фононы, соответственно.

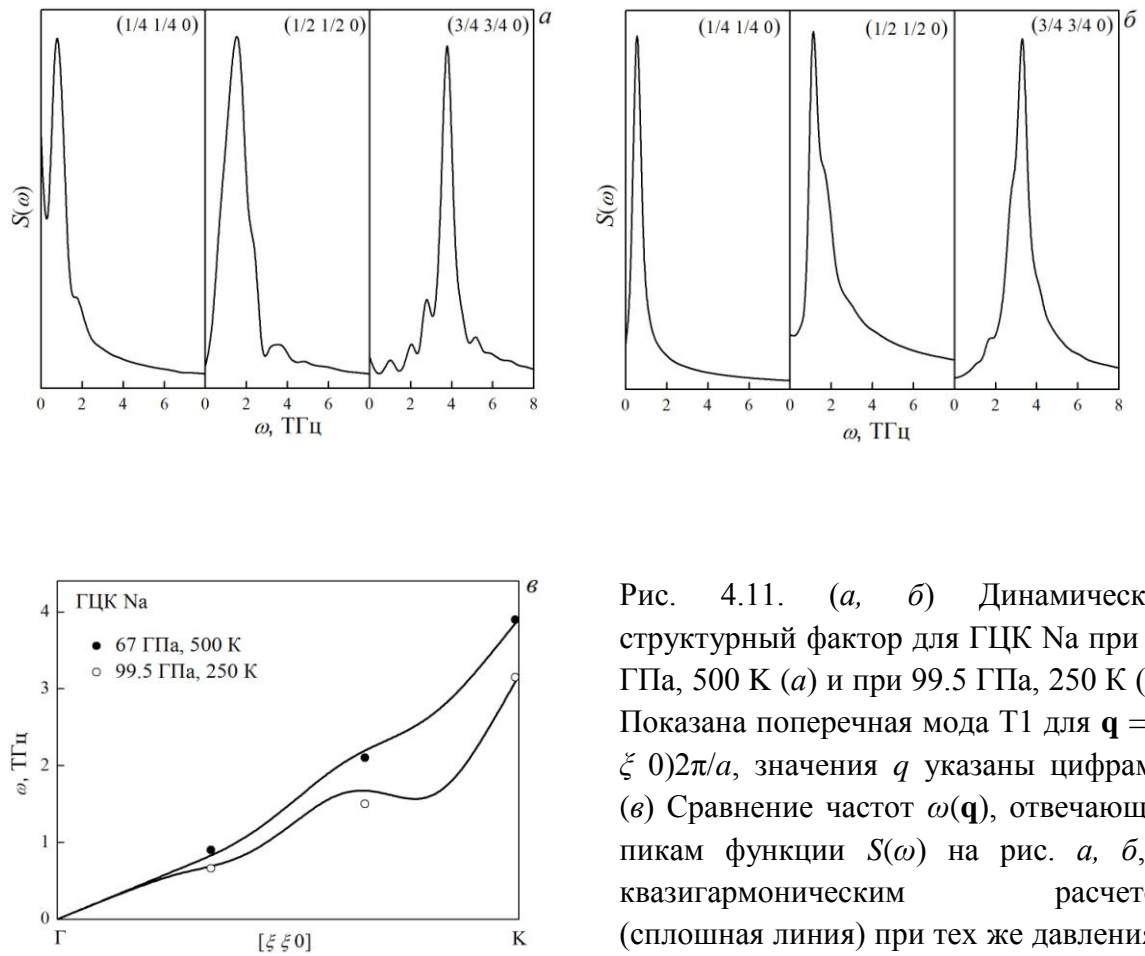


Рис. 4.11. (а, б) Динамический структурный фактор для ГЦК Na при 67 ГПа, 500 К (а) и при 99.5 ГПа, 250 К (б). Показана поперечная мода Т1 для $\mathbf{q} = (\xi, \xi, 0)2\pi/a$, значения q указаны цифрами. (в) Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, отвечающих пикам функции $S(\omega)$ на рис. а, б, с квазигармоническим расчетом (сплошная линия) при тех же давлениях. Черные и белые кружки — моделирование при 67 ГПа и 99.5 ГПа, соответственно.

4.6. Выводы

Плавление натрия в диапазоне давлений до ~ 1 Мбар и температур до ~ 1000 К исследовано с помощью компьютерного моделирования методом первопринципной молекулярной динамики (BOMD), т.е. без каких-либо априорных предположений о виде межчастичного взаимодействия. Хотя такой подход, в силу его сложности, ограничивает размеры изучаемой системы несколькими сотнями частиц, он позволяет описывать свойства материалов при конечных температурах с учетом всех ангармонических взаимодействий.

Для определения температуры плавления T_m использовались два различных критерия: начало линейного роста среднеквадратичного смещения атомов, отвечающее возникновению диффузии в жидкой фазе, и характерное изменение вида парной корреляционной функции при плавлении. В пределах точности вычислений оба способа дали совпадающие результаты. Полученная для натрия кривая плавления $T_m(p)$ разумно согласуется с экспериментом и с расчетом в квазигармоническом приближении, описанным в предыдущей главе. Это подтверждает вывод, сделанный ранее в главе 3 настоящей работы, что наблюдаемый аномальный ход $T_m(p)$ натрия обусловлен смягчением при сжатии поперечной фононной моды и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.

На основе полученных при моделировании траекторий частиц вычислен динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$ в нескольких точках (p, T) фазовой диаграммы вблизи плавления. Фононные частоты $\omega(\mathbf{q})$, определенные из положений пиков функции $S(\mathbf{q}, \omega)$, слабо зависят от температуры и хорошо согласуются с квазигармоническим расчетом, представленным в главе 3. Согласие двух первопринципных подходов — молекулярно-динамического моделирования и квазигармонического расчета методом линейного отклика — позволяет заключить, что ангармонизм не оказывает существенного влияния как на термодинамические свойства, так и на динамику решетки натрия вплоть до температур порядка T_m .

Заключение

Основные результаты диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработан теоретический подход для исследования кривых плавления кристаллов на основе первопринципных расчетов динамики решетки в квазигармоническом приближении и критерия Линдемана. Расчеты плавления натрия в ОЦК и ГЦК фазах, выполненные в рамках этого подхода, дают количественное описание сложного поведения экспериментальной кривой плавления в широком диапазоне давлений (до 1 Мбар) и температур (300–1000 К).

2. Общий вид кривой плавления натрия хорошо объясняется поведением фононного спектра твердой фазы при сжатии, без привлечения какой-либо информации о свойствах жидкой фазы. Аномальное падение температуры плавления в интервале 30–100 ГПа обусловлено сильным смягчением в ГЦК фазе поперечной моды T_1 и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.

3. Вычисленная кривая плавления лития находится в разумном согласии с экспериментом при давлениях 0–5 ГПа и 10–30 ГПа. Показано, что предложенный квазигармонический подход неприменим для Li в интервалах 5–10 ГПа и ~30–40 ГПа из-за динамической нестабильности при нулевой температуре ОЦК и ГЦК фаз, соответственно. Сделан вывод, что для количественного описания плавления лития в этих областях важен учет ангармонических эффектов.

4. Детальное исследование фазовой диаграммы лития при давлениях до 5 ГПа показало, что ОЦК фаза, термодинамически нестабильная в этой области давлений при низких температурах, становится энергетически выгодной при повышении температуры за счет большого вклада фононов в свободную энергию. Это обусловлено более «мягким» фононным спектром ОЦК фазы по сравнению с ГЦК фазой. Вычислена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК до 5 ГПа, поведение которой подтверждено в новейших экспериментальных исследованиях фазовых превращений в Li.

5. Предсказано, что бóльшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы Li по сравнению с ОЦК фазой должна приводить при давлении 10 ГПа к подъему температуры плавления, который соответствует продолжению линии фазового равновесия ОЦК–ГЦК. Наличие такого скачка подтверждается новыми измерениями кривой плавления Li.

6. Выполнено численное моделирование плавления Na в интервале давлений до 100 ГПа методом первопринципной молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера с полным учетом ангармонизма. Температуры плавления, определенные двумя способами — по расходимости среднеквадратичного смещения атомов и по изменению вида парной корреляционной функции, — совпадают в пределах точности вычислений.

7. Полученная при молекулярно-динамическом моделировании кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом и с нашим квазигармоническим расчетом, что указывает на малую величину ангармонических вкладов в термодинамические характеристики Na вплоть до температур вблизи плавления.

8. Разработан способ исследования динамики решетки на основе анализа динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании. Рассчитаны фононные частоты кристаллического Na в широком диапазоне давлений и температур и показано, что они хорошо согласуются с нашим квазигармоническим расчетом и очень слабо зависят от температуры. Это свидетельствует о слабом влиянии ангармонических взаимодействий на динамику решетки натрия как в области сильного смягчения фононных мод в ГЦК фазе (65–100 ГПа), так и при высоких температурах вплоть до плавления.

В заключение выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю Успенскому Юрию Алексеевичу и Магницкой Марии Викторовне за многочисленные полезные обсуждения и большую помощь в работе, Арсееву Петру Иваровичу за полезные замечания и советы.

Литература

- [1] Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов, *УФН* **175**, 792 (2005).
- [2] С. М. Стишов, *УФН* **114**, 3 (1974).
- [3] Е.Ю. Тонков *Фазовые диаграммы элементов при высоких давлениях* (М.: Наука, 1979).
- [4] А. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- [5] W.B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [6] E. Wigner, H.V. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
- [7] Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас *ЖЭТФ* **61**, 2429 (1971); *ЖЭТФ* **62**, 1492 (1972); Ю. Каган, В.В. Пушкарев, А. Холас *ЖЭТФ* **73**, 967 (1977).
- [8] Ф. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр *Теория псевдопотенциала* (М.: Мир, 1973).
- [9] Н. Ашкрофт, Н. Мермин *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979) [Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976)].
- [10] C.S. Zha, R. Boehler, *Phys. Rev. B* **31**, 3199 (1985).
- [11] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 185502 (2005).
- [12] C.L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva et al., *Nature Phys.* **7**, 211 (2011).
- [13] E. Gregoryanz et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 175701 (2003).
- [14] P. Loubeyre et al. *High Pressure Res.* **24** 25 (2004).
- [15] U. Schwarz et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 4085 (1999).
- [16] M.I. McMahon, E. Gregoryanz, L.F. Lundegaard et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 17297 (2007).

- [17] E. Gregoryanz, L.F. Lundegaard, M.I. McMahon et al., *Science* **320**, 1054 (2008).
- [18] L.F. Lundegaard, E. Gregoryanz, M.I. McMahon et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064105 (2009).
- [19] M. Marques, M. Santoro, C.L. Guillaume et al., *Phys. Rev. B* **83**, 184106 (2011).
- [20] Y. Ma, M. Eremets, A.R. Oganov et al., *Nature* **458**, 182 (2009).
- [21] M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen et al., *Solid State Commun.* **112**, 123 (1999).
- [22] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 64 (1984).
- [23] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen et al., *Nature* **408**, 174 (2000).
- [24] T. Matsuoka, S. Onoda, M. Kaneshige et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **121**, 052003 (2008).
- [25] T. Matsuoka, K. Shimizu, *Nature* **458**, 186 (2009).
- [26] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 713 (2006).
- [27] Y. Xie, Y.M. Ma, T. Cui et al., *New J. Phys.* **10**, 063022 (2008).
- [28] Yu Xie, J.S. Tse, T. Cui et al., *Phys. Rev. B* **75**, 064102 (2007).
- [29] J.B. Neaton, N.W. Ashcroft, *Nature* **400** 141 (1999).
- [30] B. Rousseau, Y. Xie, Y. Ma, and A. Bergara, *Eur. Phys. J. B.* **81**, 1-14 (2011).
- [31] M. Kaczmarek, O.N. Bedoya-Martinez, E.R. Hernandez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 095701 (2005).
- [32] M.I. Eremets, I.A. Troyan, *Nature Materials* **10**, 927-931 (2011).
- [33] M. Martinez-Canales, A. Bergara, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2151 (2008).
- [34] L. Koči, R. Ahuja, L. Vitos, U. Pinsook, *Phys. Rev. B* **77**, 132101 (2008).

- [35] E. R. Hernandez, J. Iniguez, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 055501 (2007).
- [36] J.-Y. Raty, E. Schwegler, S. A. Bonev, *Nature* **449**, 448 (2007).
- [37] A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 064603 (2008).
- [38] B. Olinger, W. Shaner, *Science* **219**, 1071 (1983).
- [39] H. Eshet, R.Z. Khaliullin, T.D. Kuhne et al., *Phys. Rev. B* **81**, 184107 (2010).
- [40] H. Eshet, R.Z. Khaliullin, T.D. Kuhne et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 115701 (2012).
- [41] R. Boehler, *Phys. Rev. B* **27**, 6754 (1983).
- [42] H. Luedemann, G.C. Kennedy, *J. Geophys. Res.* **73**, 2795 (1968).
- [43] A. Lazicki, Y. Fei, R.J. Hemley, *Solid State Commun.* **150**, 625 (2010).
- [44] K. Takemura, K. Syassen, *Phys. Rev. B* **28**, 1193 (1983).
- [45] I. Tamblyn, J.-Y. Raty, S.A. Bonev, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 075703 (2008).
- [46] D.F. Li, P. Zhang, J Yan et al., *EPL (Europhysics Letters)* **95**, 56004 (2011).
- [47] E.R. Hernandez, A. Rodriguez-Prieto, A. Bergara et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 185701 (2010).
- [48] A.M.J. Schaeffer, W.B. Talmadge, S.R. Temple et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185702 (2012).
- [49] K. Takemura, K. Syassen, *Solid State Commun.* **44**, 1161 (1982).
- [50] H.T. Hall, L. Merrill, J.D. Barnett, *Science* **146**, 1297 (1964).
- [51] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [52] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [53] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [54] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, U. Schwarz et al., *Phys. Rev. B* **74**, 140102(R) (2006).

- [55] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [56] J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).
- [57] Н. Е. Зейн, *ФТТ* **26**, 3024 (1984) [N. E. Zein, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 1825 (1984)].
- [58] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [59] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2819 (1992).
- [60] С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов, *УФН* **165** 773 (1995)
- [61] M.P. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press, 1987).
- [62] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [63] S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81** 511 (1984).
- [64] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [65] D. Marx, J. Hutter, «Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation», in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Ed. J. Grotendorst) NIC Series, Vol. 1, ISBN 3-00-005618-1 (Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2000), p. 301; <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
- [66] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **31**, 1909 (1985).
- [67] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, 2004).
- [68] J.C. Duthie, D.G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 564 (1977);
- [69] D. Stroud, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **5**, 371 (1972).
- [70] A. M. Bratkovsky, V. G. Vaks, A. V. Trefilov, *Phys. Lett. A* **103**, 75 (1984)
- [71] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, <http://www.pwscf.org/>.

- [72] Hanfland M., Loa I. And Syassen K. *Phys. Rev. B* **65** 184109 (2002).
- [73] A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.H. March et al., *Phys. Rev.* **128**, 1112 (1962).
- [74] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, J.S. Loveday et. al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 155503 (2002).
- [75] M. I. Katsnelson, G. V. Sinko, N. A. Smirnov et al., *Phys. Rev. B* **61** 14420 (2000).
- [76] M. M. Beg, M. Nielsen, *Phys. Rev. B* **14**, 4266 (1976).
- [77] A. Y. Liu, A. A. Quong, J. K. Freericks et al., *Phys. Rev. B* **59**, 4028 (1999).
- [78] T. H. Linn, K. J. Dunn, *Phys. Rev. B* **33**, 807 (1986).
- [79] А. И. Орлов, Л. Г. Хвостанцев, Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова., *ЖЭТФ* **120**, 445 (2001).
- [80] А.И. Орлов, В.В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 309 (2013).
- [81] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, S. Rekhı, *Phys. Rev. Lett* **87**, 255502 (2001).
- [82] G.J. Ackland, I.R. Macleod, *New J. Phys.* **6**, 138 (2004).
- [83] D.W. Zhou, G. Bao, Y.M. Ma et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 025508 (2009).
- [84] H.J. Raveché, R.D. Mountain, W.B. Streett, *J. Chem. Phys.* **61** 1970 (1974).
- [85] http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY.
- [86] http://cc-ipc.ipcp.ac.ru/Moldy_2_16.html.
- [87] <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [88] J.D. Gale, A.L. Rohl, *Mol. Simul.*, **29**, 291 (2003); <http://ivec.org/GULP>.
- [89] CPMD, © IBM Corp. (1990–2008) and MPI Stuttgart (1997–2001); <http://www.cpmid.org/>.