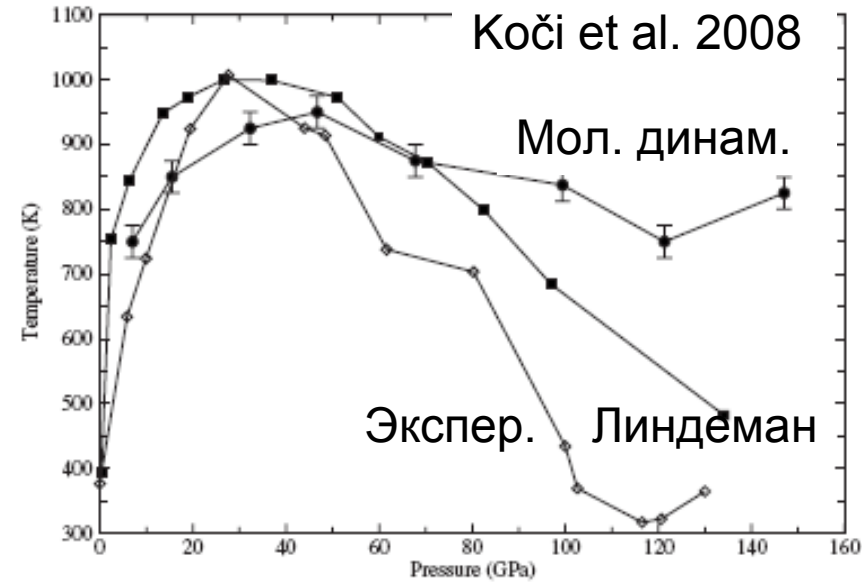
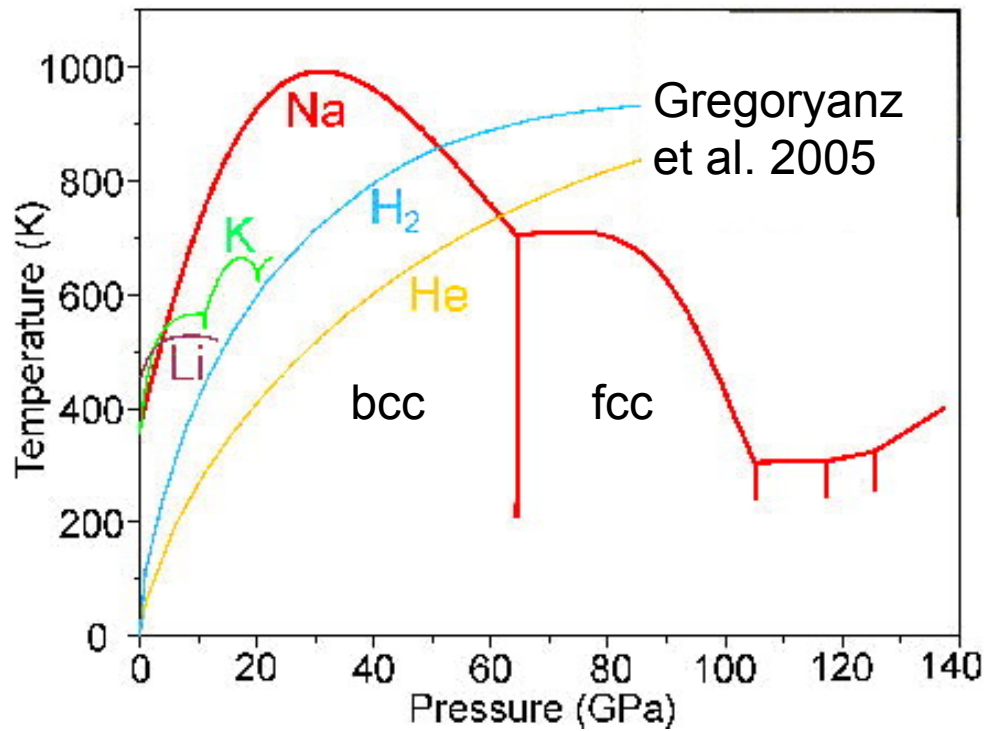


# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ И ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая



# Расчет кривой плавления на основе первопринципных вычислений динамики решетки методом функционала плотности (DFT)

Критерий Линдемана  $\langle u^2(T_m) \rangle^{1/2} = Ld_{\text{NN}}$

Амплитуда тепловых колебаний атомов:

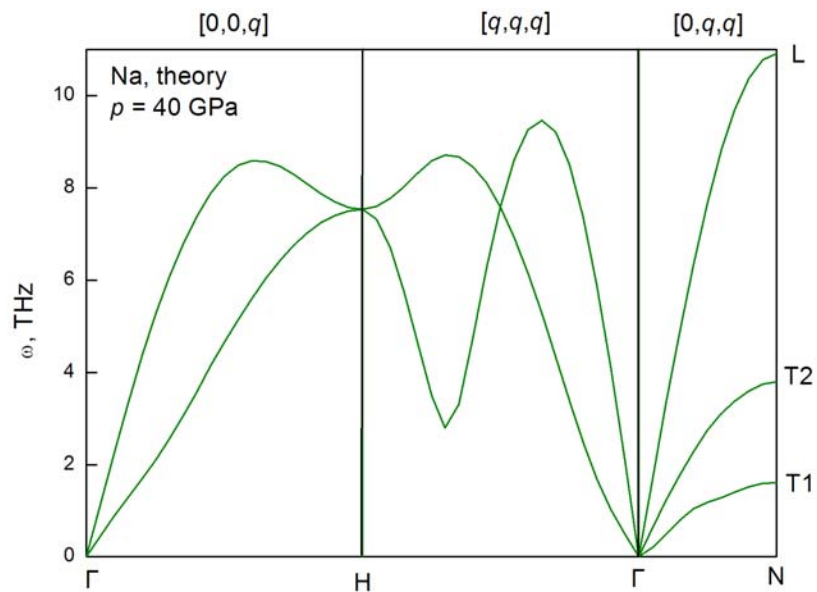
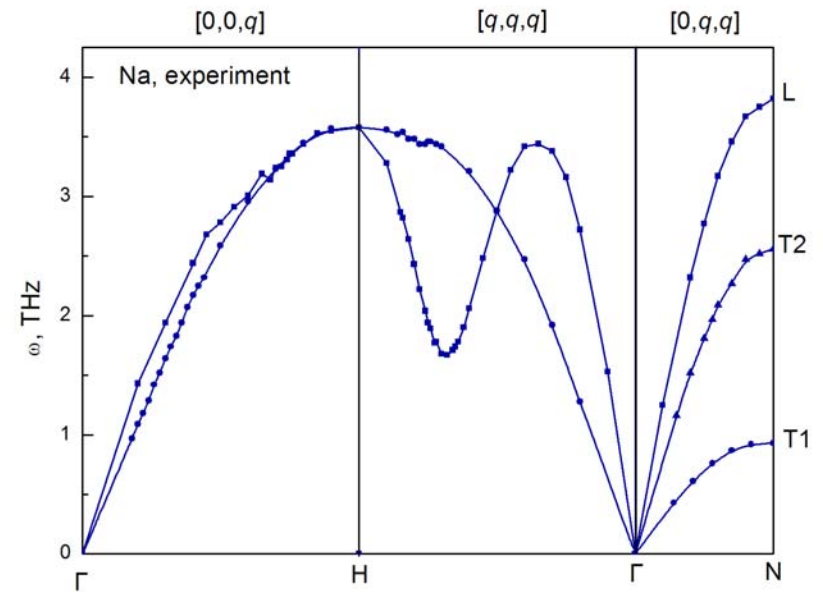
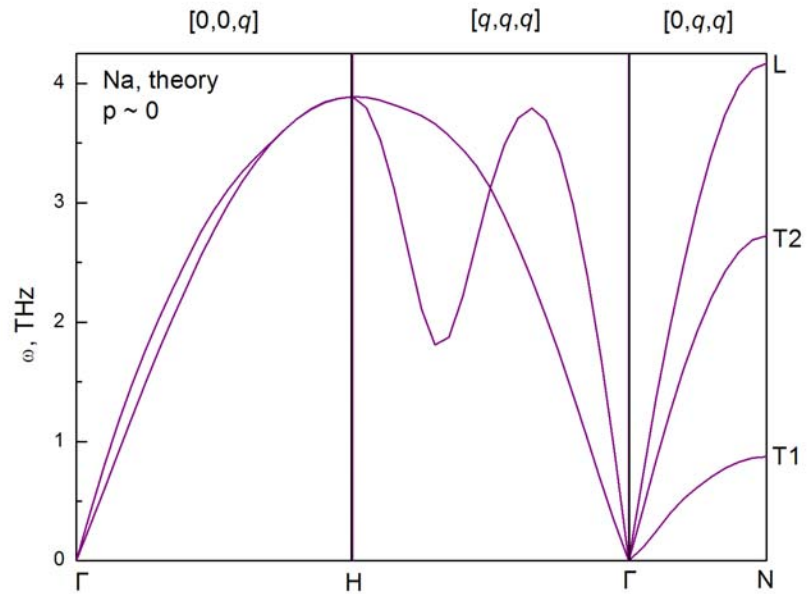
$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

Здесь  $g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda})$  – плотность состояний фононов

При высоких  $T$   $\langle u^2(T) \rangle \approx \frac{k_B T \langle \omega^{-2} \rangle}{M}$ , где  $\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}$

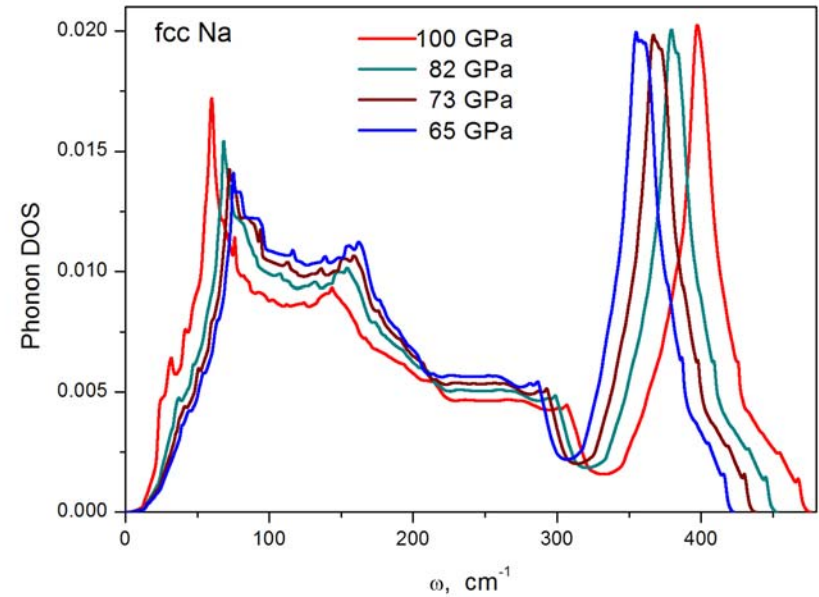
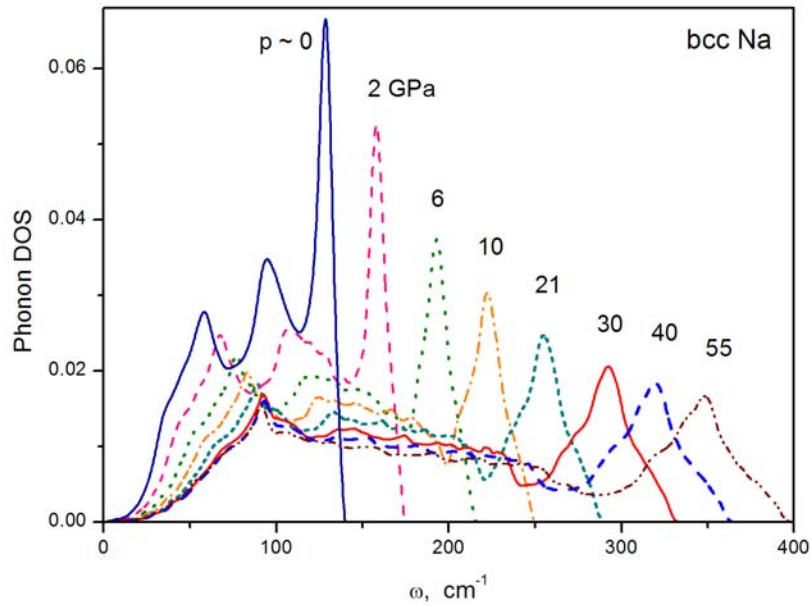
Отсюда  $T_m \approx \frac{(Ld_{\text{NN}})^2 M}{k_B \langle \omega^{-2} \rangle} = \frac{AMV^{2/3}}{\langle \omega^{-2} \rangle}$ ,  $A = \text{const}$

# Фононные частоты в ОЦК Na



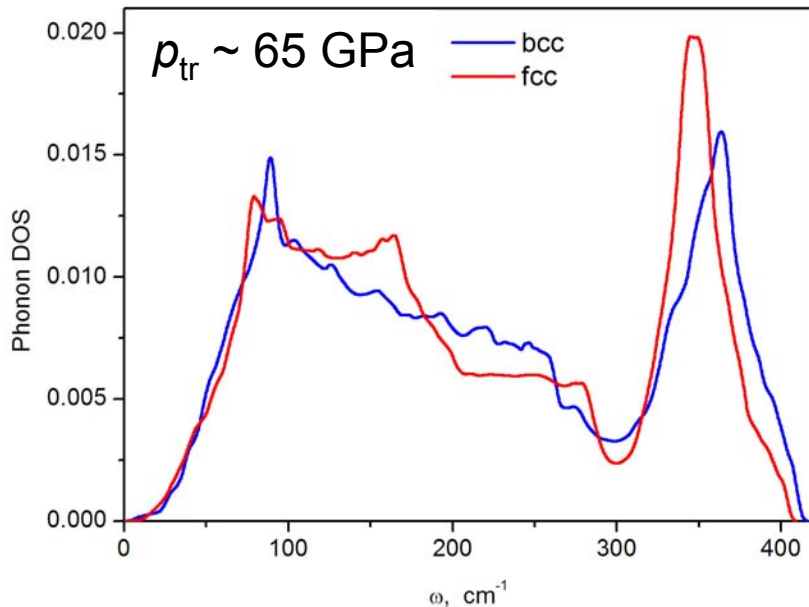
Эксперимент Woods et al.  
*Phys. Rev.* **128**, 1112 (1962)

# Поведение плотности фононных состояний в ОЦК и ГЦК Na при сжатии

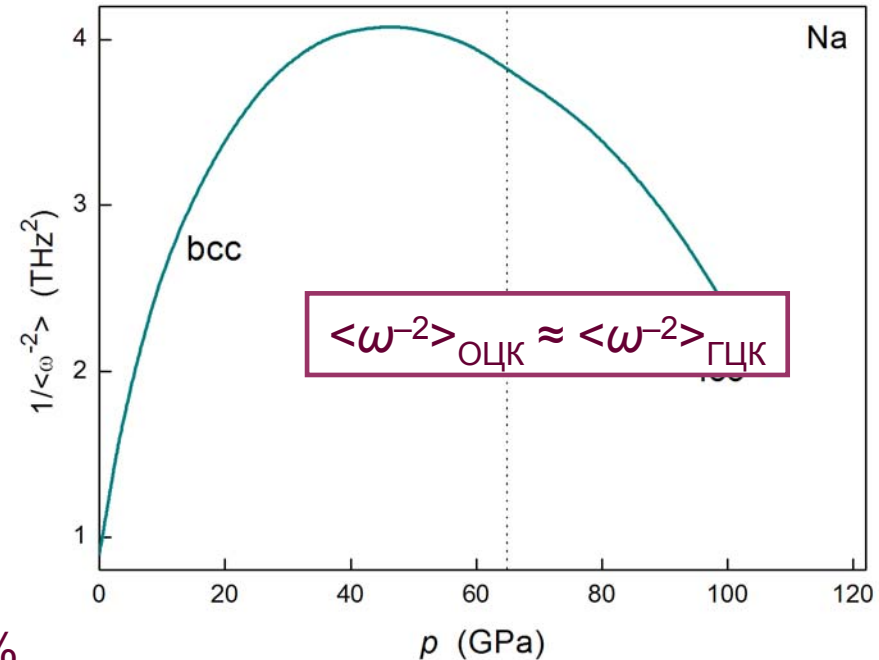


$T_m(p)$  определяется изменением при сжатии объема  $V$  и величины  $1/\langle\omega^{-2}\rangle$ :

$$T_m = \frac{AMV^{2/3}}{\langle\omega^{-2}\rangle}$$



Вклад нижней части спектра в  $\langle\omega^{-2}\rangle \sim 60\%$

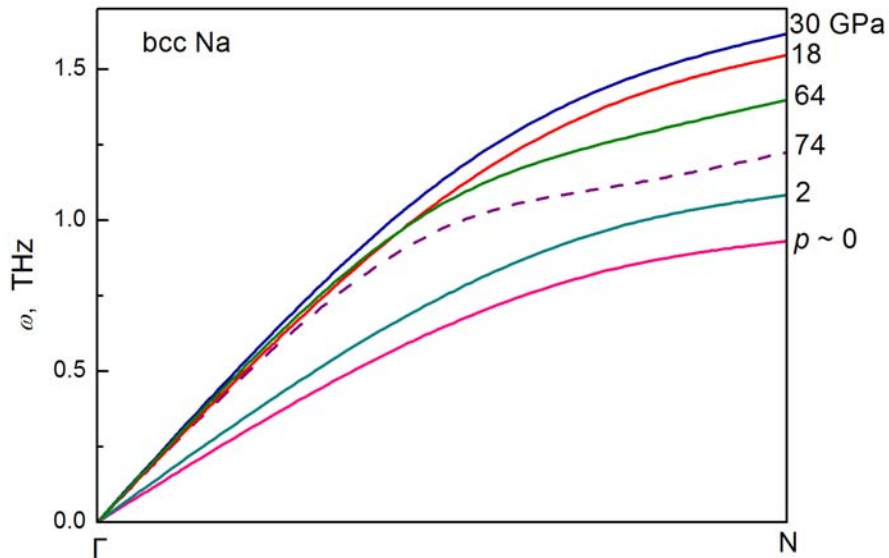


При переходе ОЦК-ГЦК в Na низкочастотная часть фононного спектра меняется мало

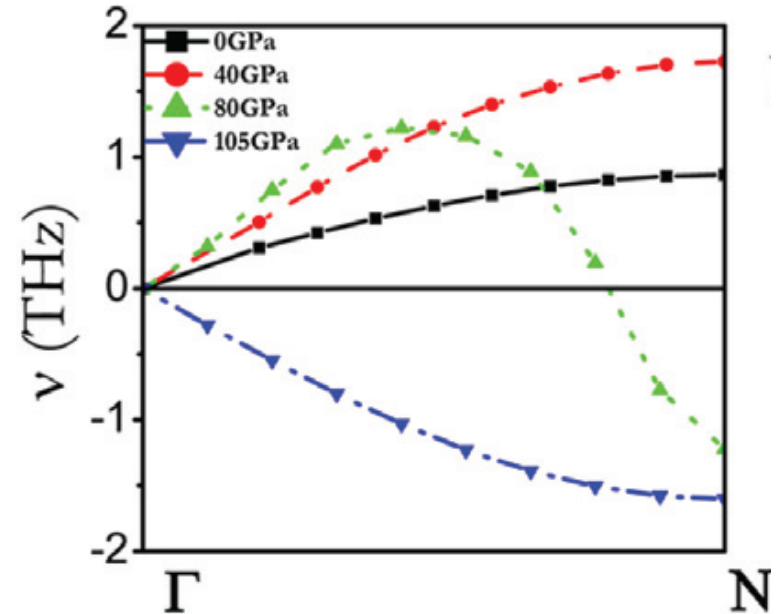
↓

$$\langle\omega^{-2}\rangle_{\text{ОЦК}} \approx \langle\omega^{-2}\rangle_{\text{ГЦК}}$$

# Поведение моды T1 в ОЦК Na при сжатии



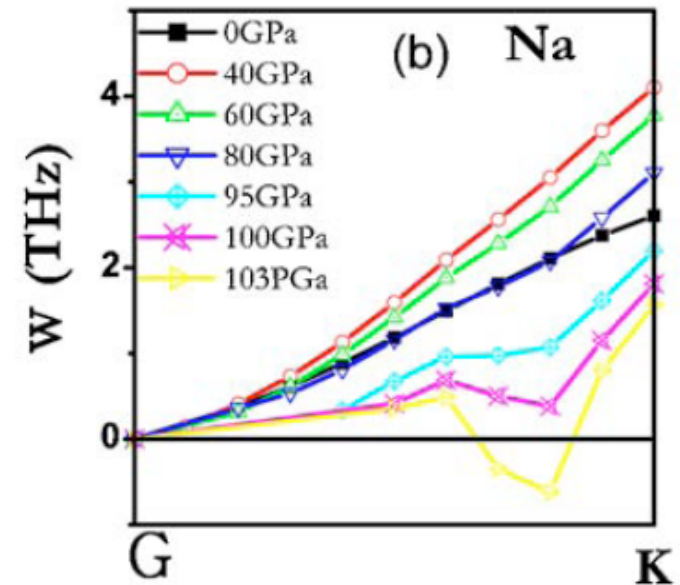
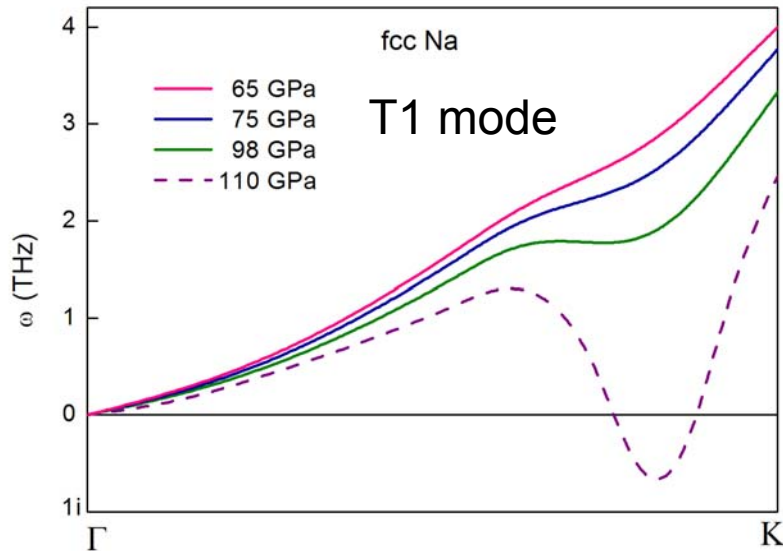
Наш расчет



Расчет Xie et al. *New J. Phys.* **10**, 063022 (2008)

# Поведение моды T1 в ГЦК Na при сжатии

Нижняя поперечная мода T1  
(в плоскости  $z = 0$ )

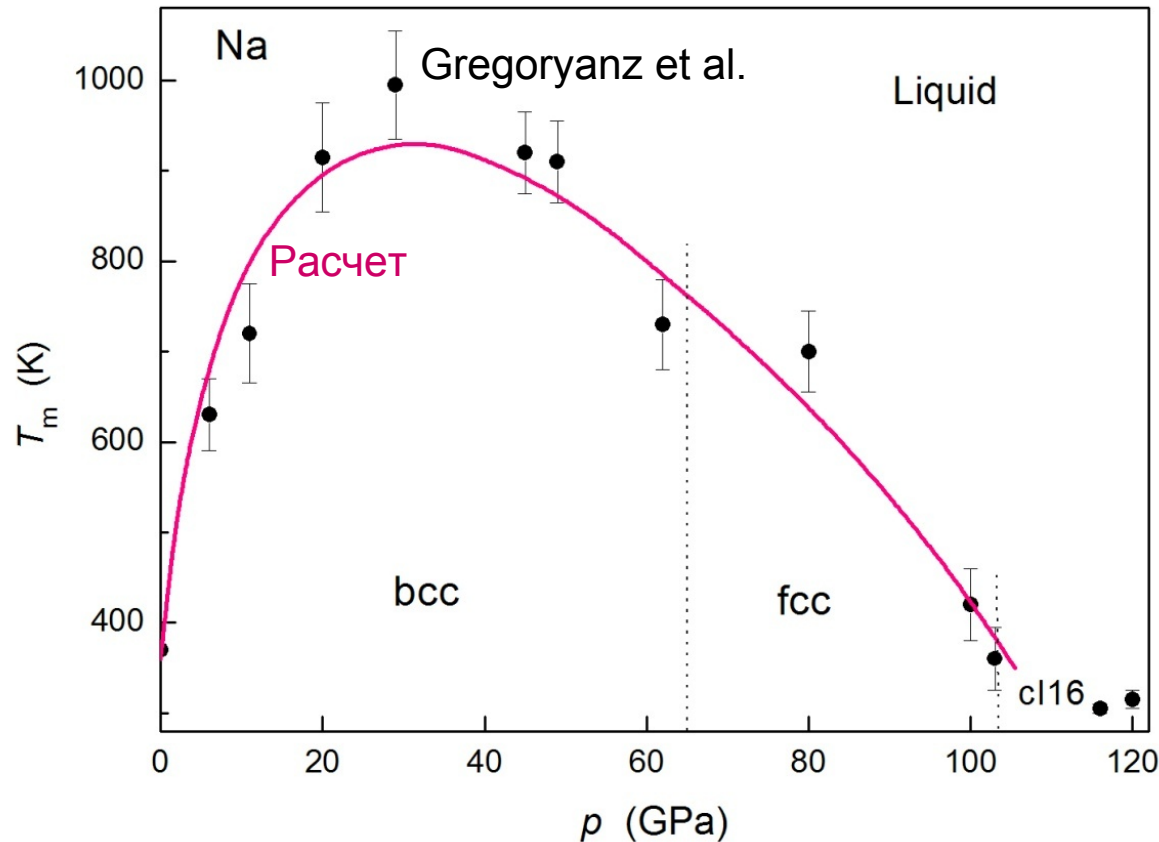


$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

Расчет: J.S. Tse et al.  
*Phys.Rev.B* **75** 064102 (2007)

# Кривая плавления Na в квазигармоническом приближении

[С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая, Е.Г. Максимов. Письма в ЖЭТФ, 2009]



Аномальное плавление Na хорошо объясняется в DFT возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов из-за смягчения фононного спектра при сжатии

Для полного учета ангармонизма необходимо численное моделирование методом молекулярной динамики

$$T_m(p) \sim \frac{L^2 d_{NN}^2(p)}{\langle \omega^{-2}(p) \rangle}$$

$d_{NN}$  – межатомное расстояние

$\langle \omega^{-2} \rangle$  – средняя частота фононов

$L$  – параметр Линдемана (для Na  $L=0.14$ )



# Результаты DFT-расчетов

- Простой подход с использованием единой константы Линдемана для ОЦК и ГЦК фаз дает количественное описание поведения  $T_m(p)$  Na в широком интервале  $p$  и  $T$
- Аномальное падение  $T_m$  в Na при  $p \sim 1$  Мбар хорошо объясняется смягчением частот поперечных фононов и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов
- Насколько существенен “реальный” ангармонизм?

# Первопринципные расчеты. Адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера ( $m/M \sim 10^{-4}$ )

Электроны

$$H_e(\mathbf{R}) = T_e + V_{ee} + V_{ne}(\mathbf{R})$$

Ионы

$$H_n = T_n + V_{nn}(\mathbf{R}) + E_0(\mathbf{R})$$

Параметры  $H_e$

$$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$$

$E_0(\mathbf{R})$  – энергия основного состояния электронов при фиксированных ионах

$$E(\mathbf{R}) = E_0(\mathbf{R}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \text{ – поверхность Борна–Оппенгеймера}$$

По теореме Гелмана–Фейнмана (расчет межатомных сил путем усреднения по заполненным состояниям) определяются силы, действующие на ионы:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \Psi^*(\mathbf{r}) \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{r}) \right\rangle = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ne}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial V_{nn}}{\partial \mathbf{R}_I}$$

–1-е производные поверхности Б-О дают равновесную геометрию системы ( $\mathbf{F}_I = \mathbf{0}$ )

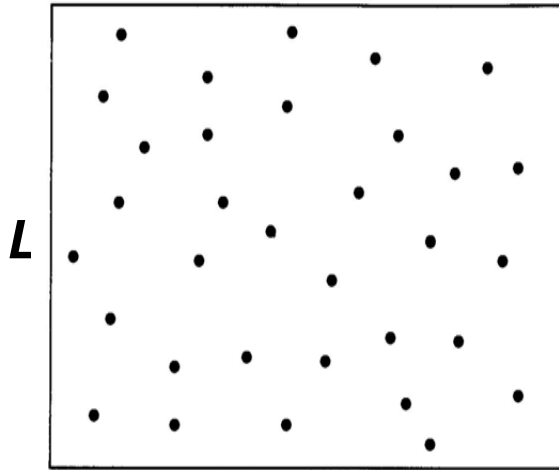
–2-е производные в гармоническом приближении дают фононные частоты:

$$\det \left| \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - M\omega^2 \right| = 0$$

В методе DFT роль поверхности Б-О играет энергия Кона-Шэма:  $E_{KS} = E_0 + V_{nn}$

# Классическая молекулярная динамика (MD)

$N$  частиц



Численное решение уравнений движения Ньютона для  $N$  частиц

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i$$

Силы  $\mathbf{f}_i$  определяются потенциалом взаимодействия  $U$

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Парный потенциал  $U$  типа Леннарда-Джонса и т.п.

+ Периодические граничные условия

Эмпирические потенциалы не описывают, например, широкие области на  $P$ - $T$  фазовой диаграмме

→

Первопринципная молекулярная динамика  
AIMD = MD + DFT

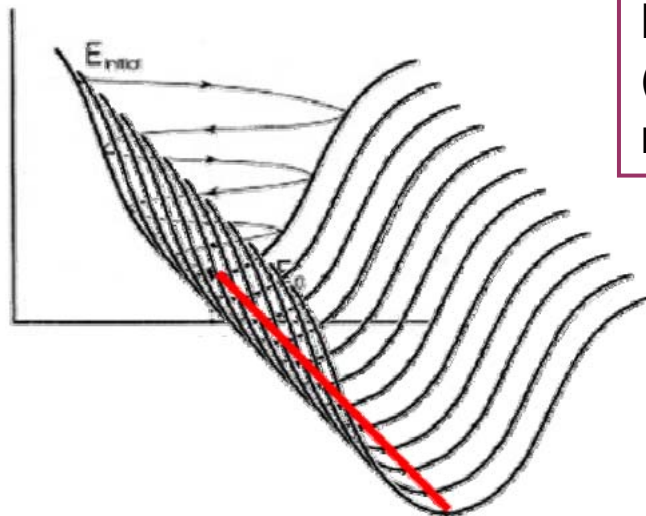
# Первопринципная молекулярная динамика (AIMD = MD+DFT)

## Классические ионы + Приближение Борна–Оппенгеймера

### Метод BOMD

- (1) Электроны остаются в основном состоянии
- (2) Система остается на поверхности Б-О

$$\omega_{max}^{ph} \ll \epsilon_{gap} / \mu$$



### Метод CPMD

Car & Parrinello (1985)

В CPMD условия (1) и (2) выполняются приближенно

В методе **CPMD** вводится фиктивная динамика электронных степеней свободы  $\Psi_i$  с фиктивной массой  $\mu \sim 100 m_e$ , определяющей степень отклонения системы от поверхности Б-О. **В случае металлов происходит «разогрев» электронов.**

В **BOMD** взаимодействие между атомами металла задается на каждом временном шаге путем DFT-расчета энергии электронной подсистемы при фиксированных положениях ионов  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ . **Ограничения на число частиц и время счета.**<sup>12</sup>

# Схема метода BOMD для системы ионов и электронов

1. В момент времени  $t$  для фиксированной конфигурации ионов  $\mathbf{R}(t)$  выполняется минимизация функционала электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ :

$$E_0[n(\mathbf{r})] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{ne}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n]$$

и из уравнений Кона–Шэма самосогласованно рассчитывается электронная структура и полная энергия:

$$\frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2(t) + E_0(t) + V_{nn}(t) = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2(t) + E_{KS}(t)$$

2. Определяются силы Гелмана–Фейнмана, действующие на ионы ( $E_{KS} = E_0 + V_{nn}$  – энергия Кона–Шэма):

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_I \{ \min E_{KS}[n(\mathbf{r}), \mathbf{R}] \}$$

3. С найденными силами решаются классические ньютоновские уравнения движения для ионов:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I$$

4. В результате конфигурация ионов изменяется:  $\mathbf{R}(t) \rightarrow \mathbf{R}(t + \Delta t)$ . Для новой конфигурации выполняется этап 1 и т.д.

# Интегрирование уравнений движения

Эволюция системы во времени описывается траекторией в  $6N$ -мерном фазовом пространстве:

$$\{\mathbf{R}(t); \mathbf{P}(t)\} = \{\mathbf{R}_1(t), \dots, \mathbf{R}_N(t); \mathbf{P}_1(t), \dots, \mathbf{P}_N(t)\}$$

Наблюдаемые величины вычисляются путем усреднения по траектории:

$$A_T = \frac{1}{T} \int_0^T A(\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t)) dt \simeq \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M A(t_n), \quad t_n = n\Delta t, \quad T = M\Delta t, \quad M - \text{число шагов}$$

Температура

$$\left\langle \frac{M\mathbf{V}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{3}{2} k_B T \right\rangle$$

Парная корреляционная функция

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \right\rangle$$

Среднеквадратичное отклонение

$$\langle u^2(t) \rangle = \langle [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)]^2 \rangle$$

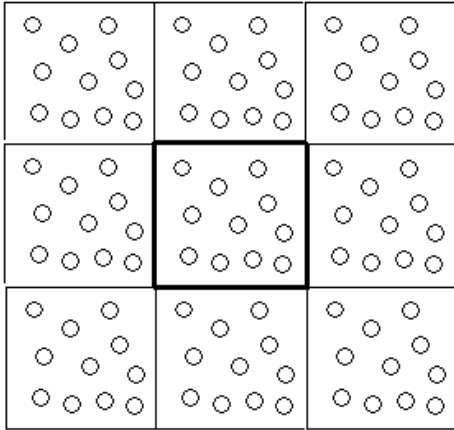
Простр.-временная корреляционная функция

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j \delta[\mathbf{r} + \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_{j4}(t)] \right\rangle$$

# Параметры моделирования методом BOMD

Базисные функции – плоские волны  $\exp(ikr)$

Программа CPMD



ГЦК Na: 108 атомов  
сверхячейка 3×3×3

ОЦК Na: 128 атомов  
сверхячейка 4×4×4

NVT-ансамбль  
Контроль  $T$ :  
4 термостата  
Нозе–Гувера:

→

Шаг  $\Delta t \sim 0.1 - 0.01 T_{\min}$ , где  $T_{\min} = 1/\omega_{\max}$

$\omega_{\max}$  – максимальная фононная частота

$\Delta t \sim 2-3$  фс

Каждая точка на  $(p, T)$ -диаграмме получена за  
 $\sim 6000$  шагов интегрирования по  $t$ ,

т.е. время моделирования одной точки  $\sim 20$  пс

Один шаг  $\Delta t$  требует  $\sim 1$  мин машинного времени

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E^{\text{KS}} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{\mathbf{R}}_I$$

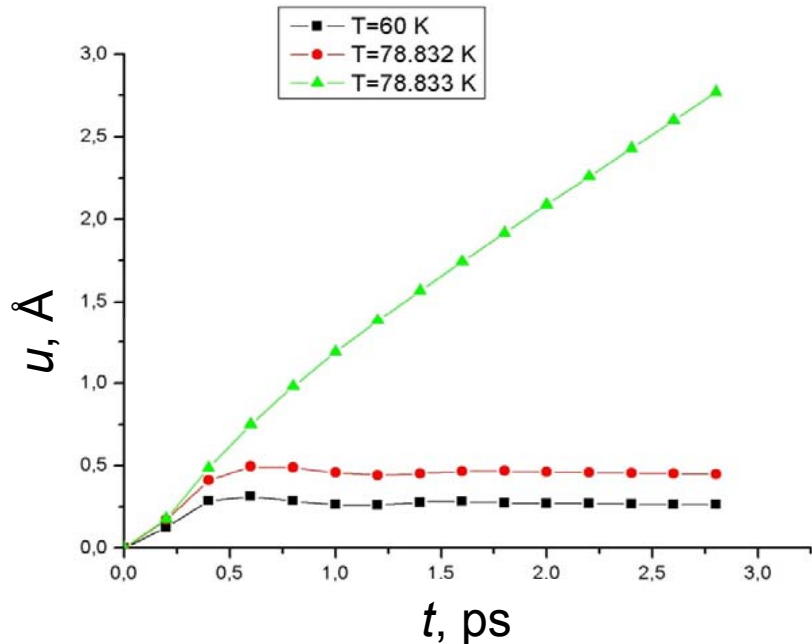
$$Q_1^n \ddot{\xi}_1 = \left[ \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T \right] - Q_1^n \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2$$

$$Q_k^n \ddot{\xi}_k = \left[ Q_{k-1}^n \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k^n \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK})$$

# Определение температуры плавления

1. Расходимость ср.-кв. отклонения  $u(t)$  (согласуется с критерием Линдемана)

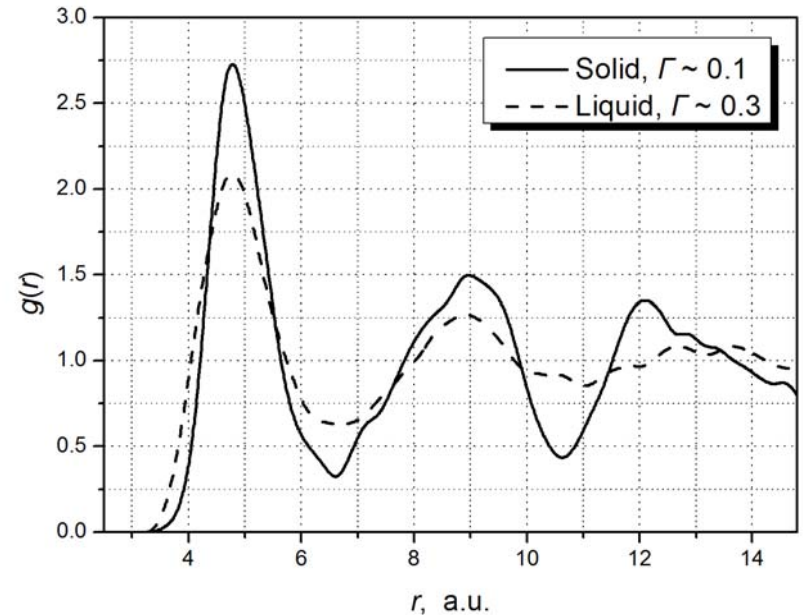
$$\begin{aligned} \langle u^2(t) \rangle &= \langle [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)]^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{NM} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^M [\mathbf{R}_n(t + t_0) - \mathbf{R}_n(t_0)]^2 \end{aligned}$$



$u(t)$  в системе Леннарда-Джонса (Ar)

2. Изменение вида парной корреляционной функции  $g(r)$ : критер. Raveché-Mountain-Streett

$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \right\rangle$$

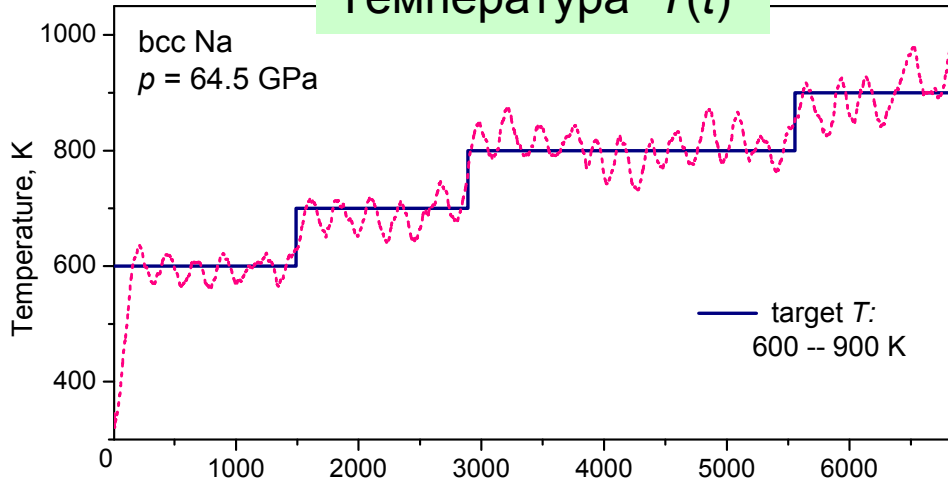


Плавление наступает при  $\Gamma = g(r_{\min})/g(r_{\max}) = 0.2$



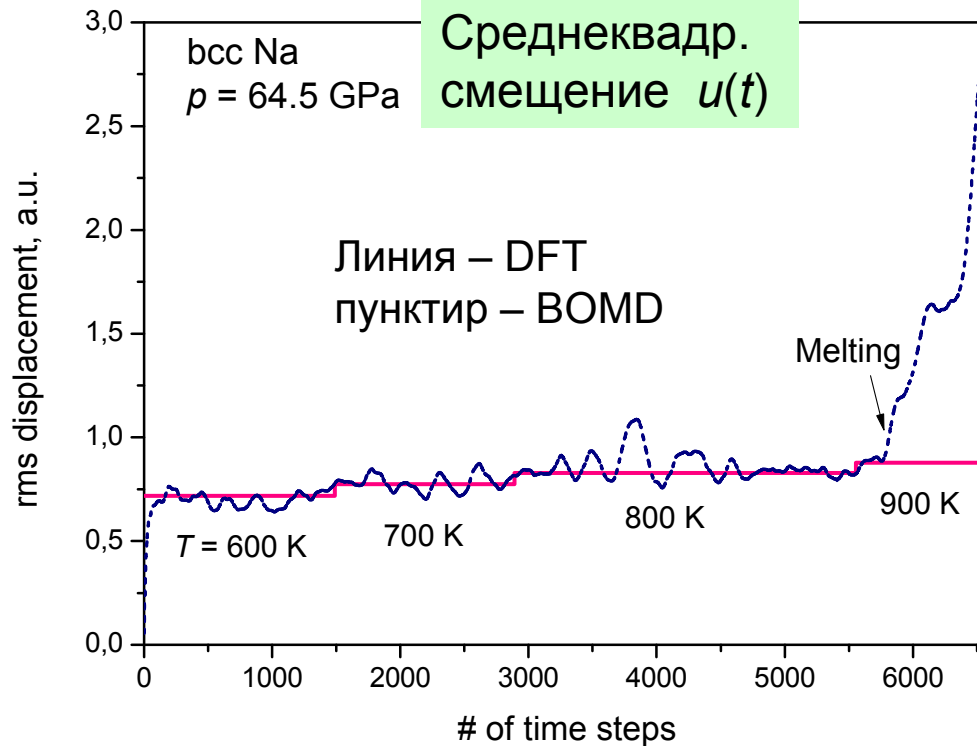
# Плавление ОЦК Na вблизи перехода в ГЦК фазу

Температура  $T(t)$

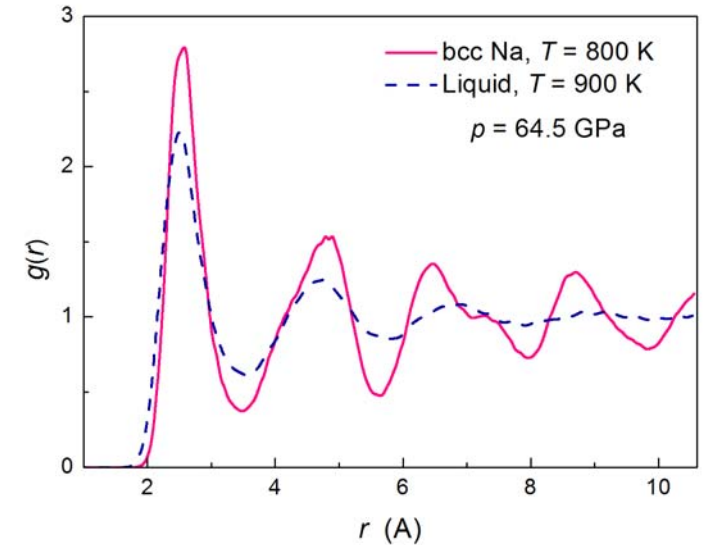


$u(T)$  в BOMD совпадают с квазигармоникой с точностью до флуктуаций

Среднеквадр. смещение  $u(t)$



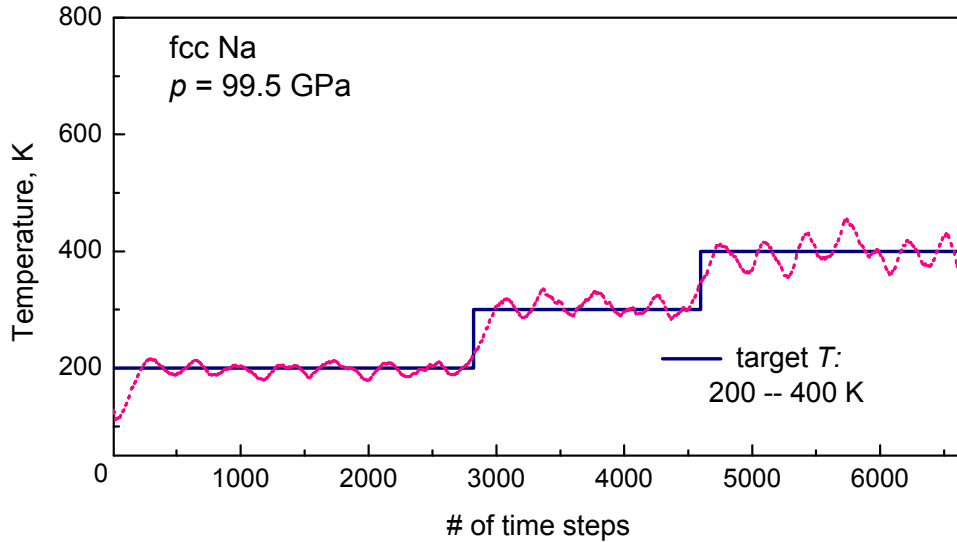
Парная корреляционная функция



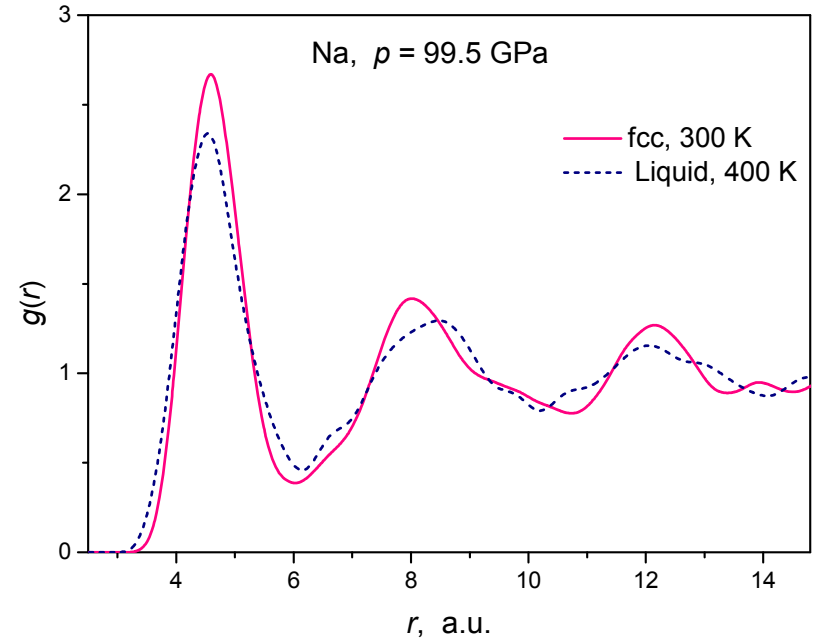
ОЦК Na  
Liquid:  $0.28 > 0.2$   
Solid:  $0.13 < 0.2$

# Плавление ГЦК Na вблизи перехода в фазу c16

## Температура $T(t)$

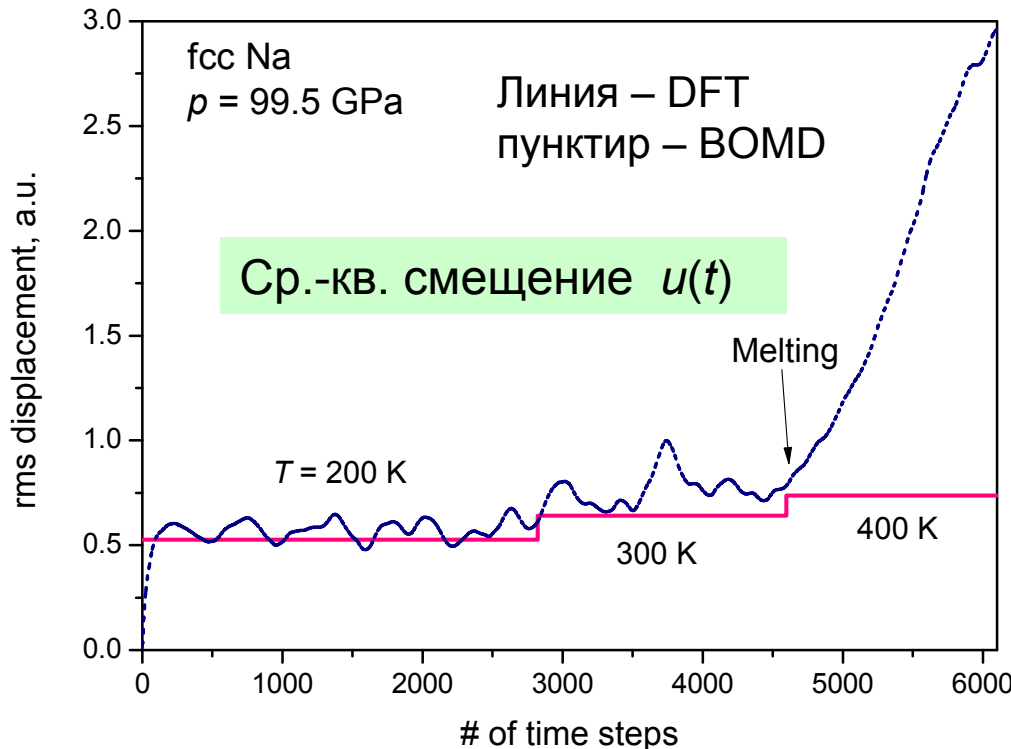


## Парная корреляционная функция



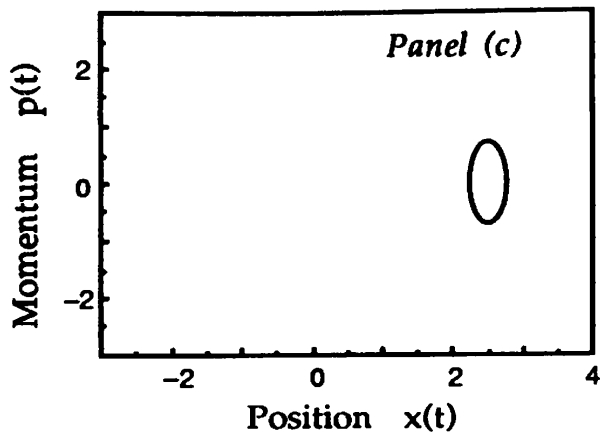
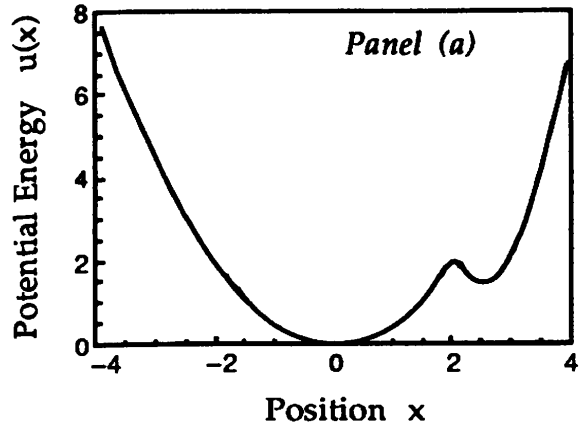
ГЦК Na  
 Liquid:  $0.22 > 0.2$   
 Solid:  $0.15 < 0.2$

## Ср.-кв. смещение $u(t)$



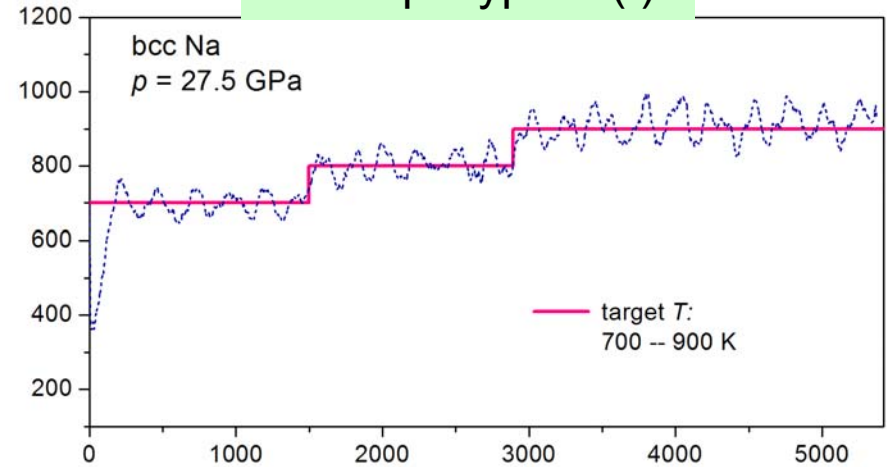
# Поведение $u(t)$ вблизи максимума $T_m(p)$

Пример метастабильного состояния

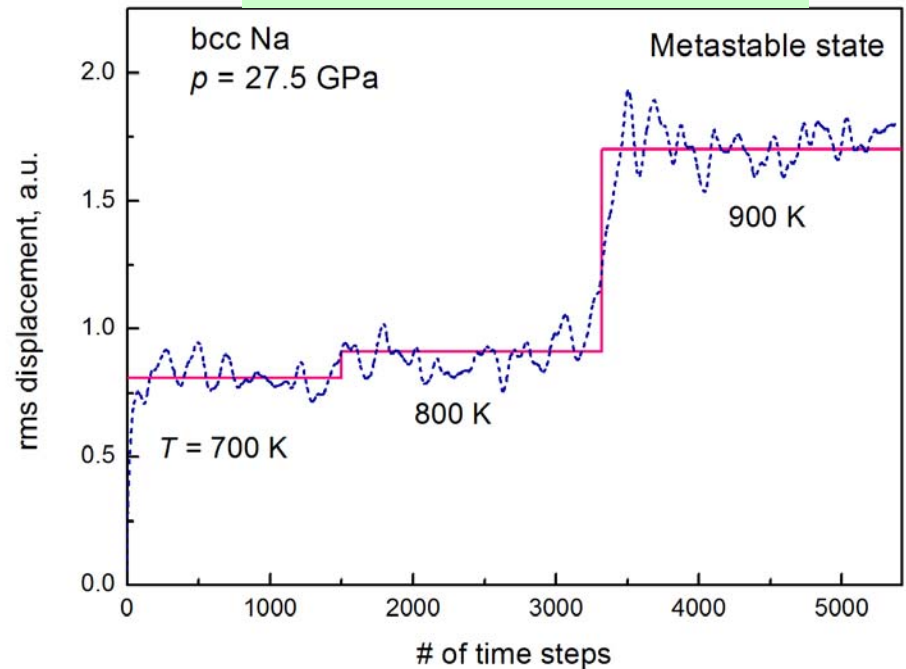


Одномерный случай

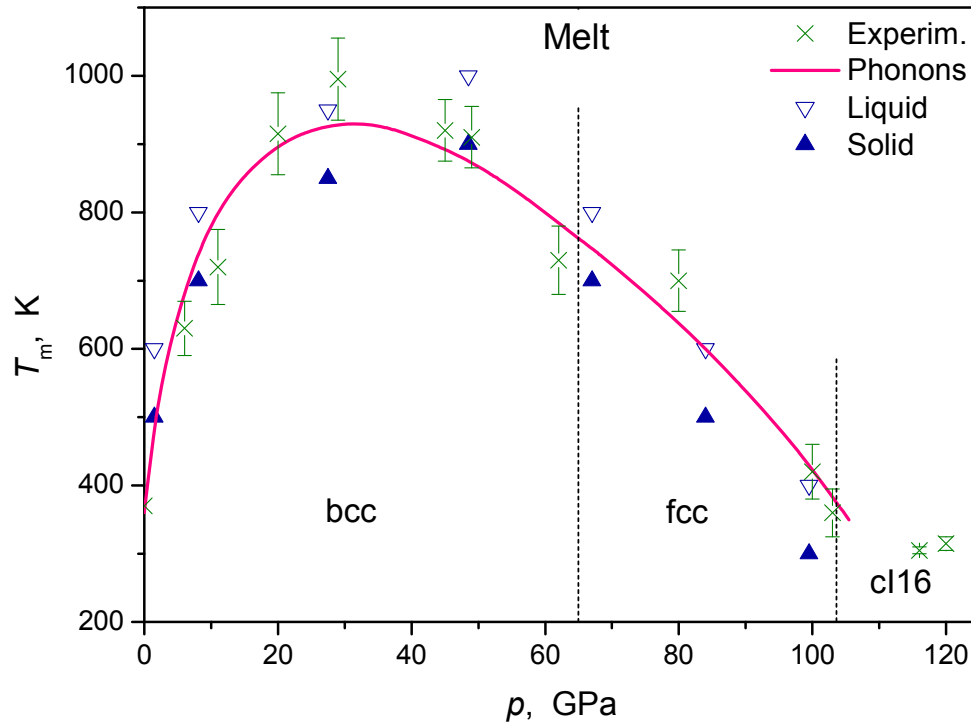
## Температура $T(t)$



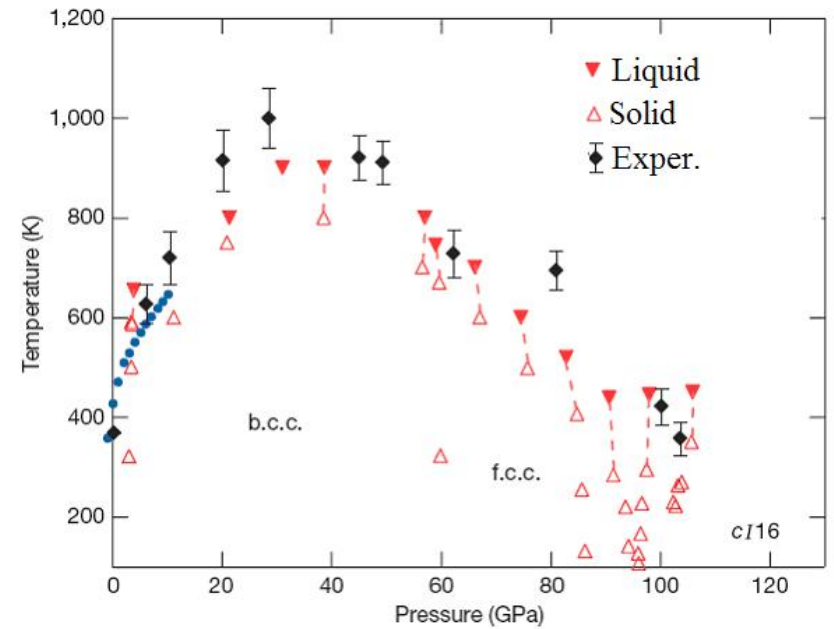
## Ср.-кв. смещение $u(t)$



# Сравнение результатов моделирования методом BOMD с квазигармоническим приближением



*This work (CPMD program)*



*Bonev et al. (QuantumEspresso)*

# Расчет фононных спектров методом BOMD

Статическая структура: парная  
корреляционная функция  $g(r)$

→ Статический структурный  
фактор  $S(\mathbf{q})$  (рентген)

Динамическая структура: пространственно-  
временная корреляционная функция  $G(\mathbf{r}, t)$

→ Динамический структурный  
фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  (нейтроны)

В кристалле  $\mathbf{R}(t) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(t)$  → 
$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \delta \left\{ \mathbf{r} + [\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i(0)] - [\mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j(t)] \right\} \right\rangle$$

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \left\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}_i)] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t)] \right\rangle$$

Точное выражение для  $S(\mathbf{q}, \omega)$  в гармоническом приближении:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \exp\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)][\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle, \quad \text{где } \mathbf{R} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$$

Здесь  $2W = \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0)]^2 \rangle$  – фактор Дебая–Уоллера

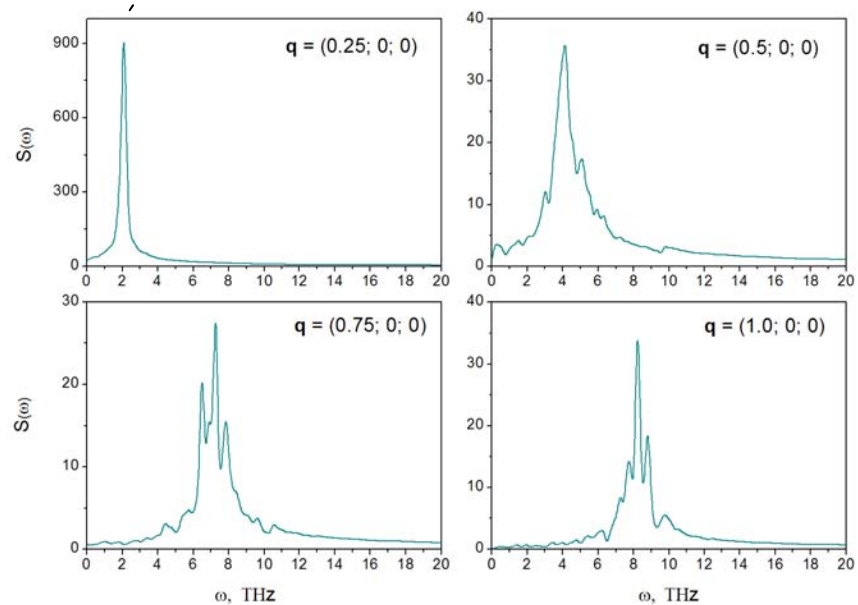
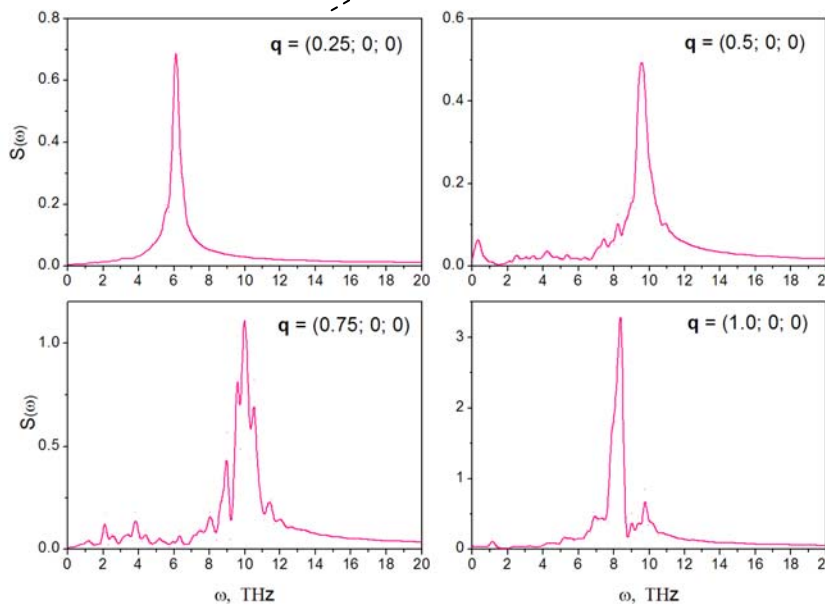
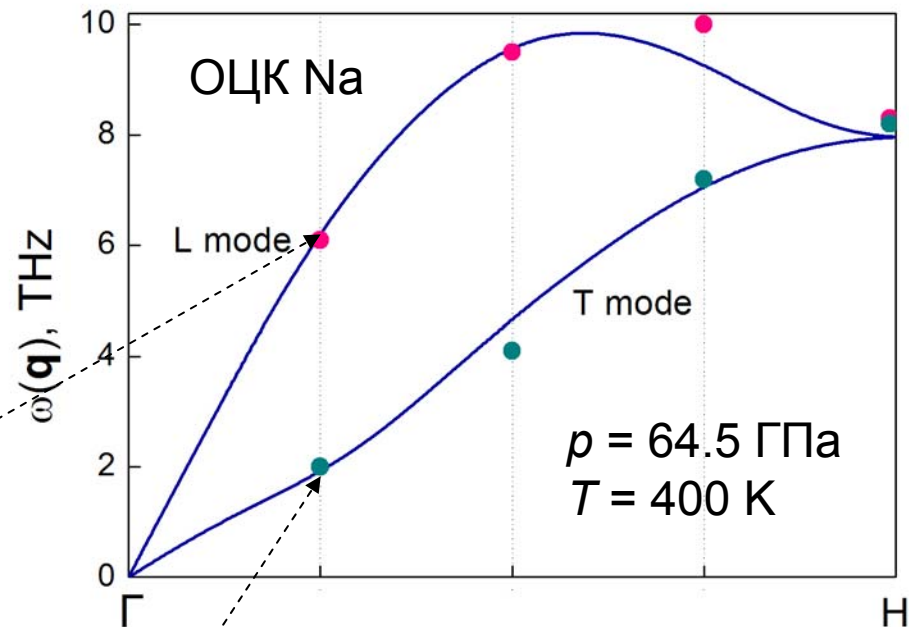
Однофононный вклад: 
$$S(\mathbf{q}, \omega) \sim \sum_{\lambda} F_{\lambda}(\mathbf{q}) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \lambda})^2 \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{q})]$$

При учете ангармонизма в  $S(\mathbf{q}, \omega)$  вместо  $\delta$ -функции возникают пики при  $\omega = \tilde{\omega}_{\lambda}(\mathbf{q})$

# Динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$ при $\mathbf{q} \parallel [100]$

Линии - квазигармоническое приближение

Точки - расчет динамического структурного фактора  $S(\mathbf{q}, \omega)$  методом BOMD



# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Выполнено численное моделирование плавления Na в интервале давлений до  $p \sim 1$  Мбар методом первопринципной молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера
- Температуры плавления  $T_m(p)$ , определенные по расходимости среднеквадратичного отклонения  $u(t)$  и по изменению вида парной корреляционной функции  $g(r)$ , совпадают в пределах точности вычислений
- Полученная при моделировании кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом, а также с  $T_m(p)$ , вычисленной нами ранее в квазигармоническом приближении, что предполагает малость эффектов ангармонизма в Na вплоть до температур  $T \sim T_m$
- Предварительные расчеты фононных частот  $\omega(\mathbf{q})$  из динамического структурного фактора и их сравнение с результатами, полученными в квазигармоническом приближении, показывают, что учет ангармонизма слабо влияет на дисперсию фононов в Na