

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.311.32+548.4

Посвящается памяти Б.К. Вайнштейна

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

© 2011 г. Е. Г. Максимов, С. В. Лепешкин\*, М. В. Магницкая\*\*

Физический институт РАН, Москва

E-mail: maksimov@lpi.ru

\* Московский физико-технический институт, Долгопрудный

\*\* Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

Поступила в редакцию 24.11.2010 г.

Плавление натрия исследовано двумя первопринципными методами: на основе расчетов фоновых спектров в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана и с помощью молекулярно-динамического моделирования. Показано, что аномальное поведение кривой плавления  $T_m(p)$  Na хорошо объясняется изменением фоновых спектров при сжатии, в частности, падение  $T_m(p)$  при  $p > 30$  ГПа обусловлено сильным смягчением частот поперечных фононов. Результаты, полученные с помощью обоих подходов, хорошо согласуются между собой и дают разумное количественное описание экспериментальной кривой плавления Na в при давлении до  $\sim 1$  Мбар и температуре от 300 до 1000 К. Хорошее согласие двух подходов свидетельствует о малости эффектов ангармонизма в натрии.

В [1] обнаружено необычное поведение кривой плавления натрия: в ОЦК-фазе кривая  $T_m(p)$  имеет ярко выраженный максимум ( $T_{\max} \sim 1000$  К,  $p_{\max} \sim 30$  ГПа) и затем резко снижается, достигая комнатных температур в ГЦК-фазе. При этом минимальное значение  $T_m$  при  $p = 115$  ГПа составляет  $\sim 300$  К, что ниже точки плавления Na при нормальном давлении ( $\approx 371$  К). Опубликованные расчеты плавления Na [2–4] с разной степенью точности воспроизводят экспериментальные данные, однако ни одна из этих работ не дает ясного представления о причинах столь аномального поведения  $T_m(p)$ .

В [5] представлены результаты по плавлению Na, полученные на основе первопринципных расчетов динамики решетки в теории функционала плотности, которые были выполнены методом первопринципного псевдопотенциала (с помощью программы QuantumEspresso [6]) в квазигармоническом приближении, т.е. в предположении, что фоновые частоты неявно зависят от температуры за счет теплового расширения. Температура плавления  $T_m$  определялась по эмпирическому критерию Линдемана. Согласно этому критерию, твердое тело плавится, когда отношение амплитуды тепловых колебаний атомов к межатомному расстоянию  $d$  достигает критической величины  $L$ , называемой постоянной Линдемана:

$$\frac{\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle}}{d} = L. \quad (1)$$

Среднеквадратичное смещение атомов  $u$  можно вычислить, зная фоновый спектр. При высоких температурах  $\langle u^2(T) \rangle$  выражается как

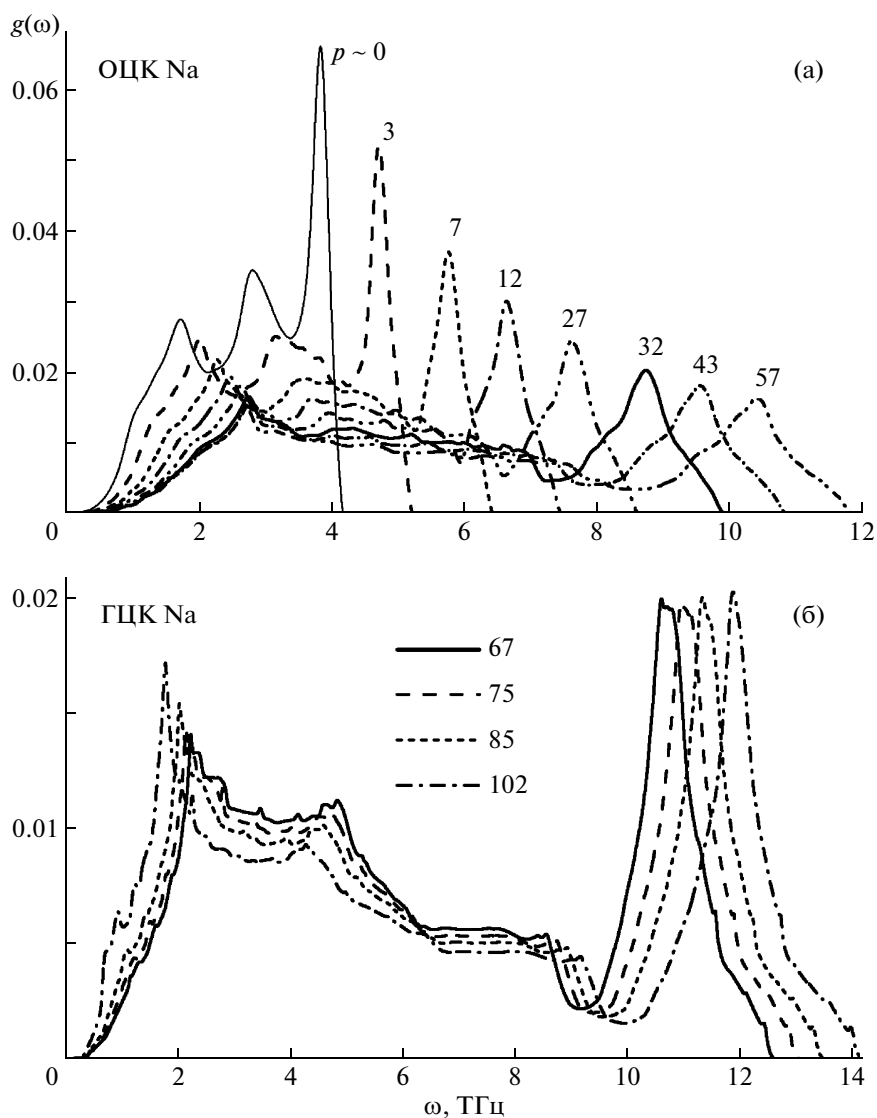
$$\langle u^2(T) \rangle \approx \frac{k_B T \langle \omega^{-2} \rangle}{M}, \quad (2)$$

где  $M$  – масса атома,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Здесь введена характерная частота

$$\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}, \quad (3)$$

где  $g(\omega)$  – плотность состояний фононов, определяемая из первопринципных расчетов. Подставив (1) в (2), легко убедиться, что в теории Линдемана поведение  $T_m$  при сжатии характеризуется двумя факторами: изменением объема  $V$  вдоль кривой плавления (поскольку  $d \sim V^{1/3}$ ) и функцией  $\langle \omega^{-2}(V) \rangle$ , определяемой фоновым спектром.

На рис. 1 показаны плотности состояний фононов в ОЦК и ГЦК Na, с помощью которых вычислялась зависимость  $1/\langle \omega^{-2}(p) \rangle$ . Видно, что до  $\sim 30$  ГПа происходит обычное для простых металлов при сжатии возрастание фоновых частот и смещение центра тяжести  $g(\omega)$  к более высоким



**Рис. 1.** Поведение плотности состояний фононов  $g(\omega)$  Na при сжатии в ОЦК- (а) и ГЦК- (б) фазах. Цифры – давление  $p$  в ГПа.

энергиям. Соответственно  $1/\langle\omega^{-2}(p)\rangle$  в ОЦК-фазе должна возрастать.

Что касается поведения  $1/\langle\omega^{-2}(p)\rangle$  в ГЦК-фазе, то из рис. 1б видно, что в ней в отличие от ОЦК-фазы частоты продольных мод во всем диапазоне давлений выше, чем у поперечных, поэтому основной вклад в  $1/\langle\omega^{-2}\rangle$  дает низкочастотная область, отвечающая поперечным модам. Как показывает расчет фононных частот  $\omega(\mathbf{q})$ , в ГЦК Na при сжатии сильно смягчается нижняя поперечная мода T1 вдоль симметричного направления ГК. Это отвечает смягчению тетрагонального модуля сдвига  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ . При давлениях свыше  $\sim 100$  ГПа квадрат частоты моды T1 становится отрицательным, что означает потерю динамиче-

ской устойчивости ГЦК Na относительно перехода в фазу cP16.

На рис. 2 сплошной линией показана кривая плавления  $T_m(p)$ . Расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными [1], показанными крестиками. С учетом уменьшения объема с давлением ход кривой  $T_m(p)$  аналогичен поведению функции  $1/\langle\omega^{-2}(p)\rangle$ . Таким образом, в квазигармоническом приближении anomalous кривая  $T_m(p)$  в Na хорошо объясняется поведением характерной фононной частоты  $1/\langle\omega^{-2}(p)\rangle$ , в частности, падение  $T_m(p)$  при  $p > 30$  ГПа обусловлено сильным смягчением частот поперечных фононов и соответствующим возрастанием  $\langle u^2 \rangle$  (2).

В описанном подходе не учитываются ангармонические взаимодействия между фононными

модами и многофононные процессы, хотя они могут приводить к существенной температурной зависимости фононных частот и появлению конечного времени жизни фононов. Как известно, эффекты ангармонизма возрастают как при увеличении температуры, так и при смягчении фононных частот. Поэтому, несмотря на хорошее согласие квазигармонических расчетов с экспериментом, вопрос о влиянии ангармонизма на фазовую диаграмму Na в области высоких температур и давлений требует более тщательного изучения.

Это соображение явилось стимулом для проведения численного моделирования кривой плавления Na методом первопринципной молекулярной динамики. Такой подход позволяет адекватно описывать свойства материалов при конечных температурах с полным учетом всех ангармонических эффектов. Был использован метод молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера (BOMD), реализованный в программе CPMD [7], разработанной в группе М. Парринелло. В данном подходе движение атомов считается классическим и описывается обычными ньютоновскими уравнениями движения. Однако в BOMD в отличие от стандартной молекулярной динамики с заданным априори межчастичным потенциалом взаимодействие между атомами определяется из первых принципов непосредственно в процессе моделирования. Для этого при каждом изменении положений ионов вычисляются силы, действующие на ионы со стороны электронов. Реализация описанного подхода возможна только при использовании параллельных вычислений на суперкомпьютерах и даже в этом случае требует очень больших вычислительных затрат. Это накладывает серьезные ограничения на время моделирования и на возможное число частиц в исследуемой системе.

Подробное описание методики будет опубликовано позднее. Следует отметить, что для решения уравнений Ньютона применялась разностная схема Верле. Использовались сверхъядейки, содержащие 128 атомов для ОЦК-фазы и 108 атомов для ГЦК-фазы. Временной шаг составлял 3.6 фс для ОЦК-фазы и 2.4 фс для ГЦК-фазы, что примерно отвечает величине 1/30 от минимального периода колебаний системы, оцениваемого из максимальной частоты фононов. При каждом объеме моделирование проводилось для нескольких значений температуры, последовательно повышаемой с интервалом 100 К вплоть до плавления. При этом время, необходимое, чтобы расплавить систему, составляло около 20 пс. Температура плавления определялась по возникновению линейного роста среднеквадратичного смещения атомов  $u(t)$  со временем. При моделировании  $\langle u^2(t) \rangle$  определяется усреднением по траектории системы:

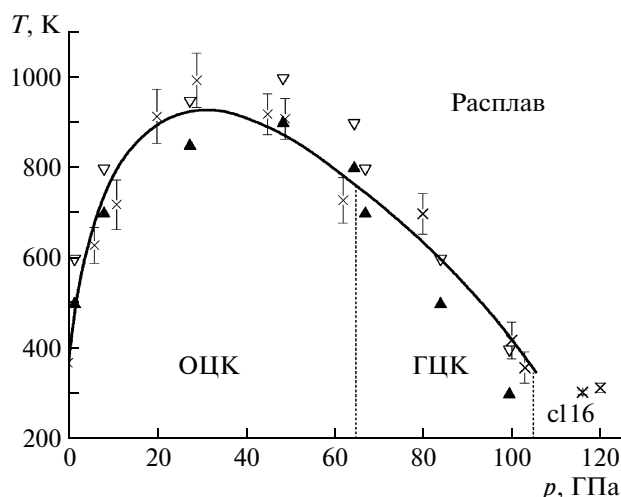
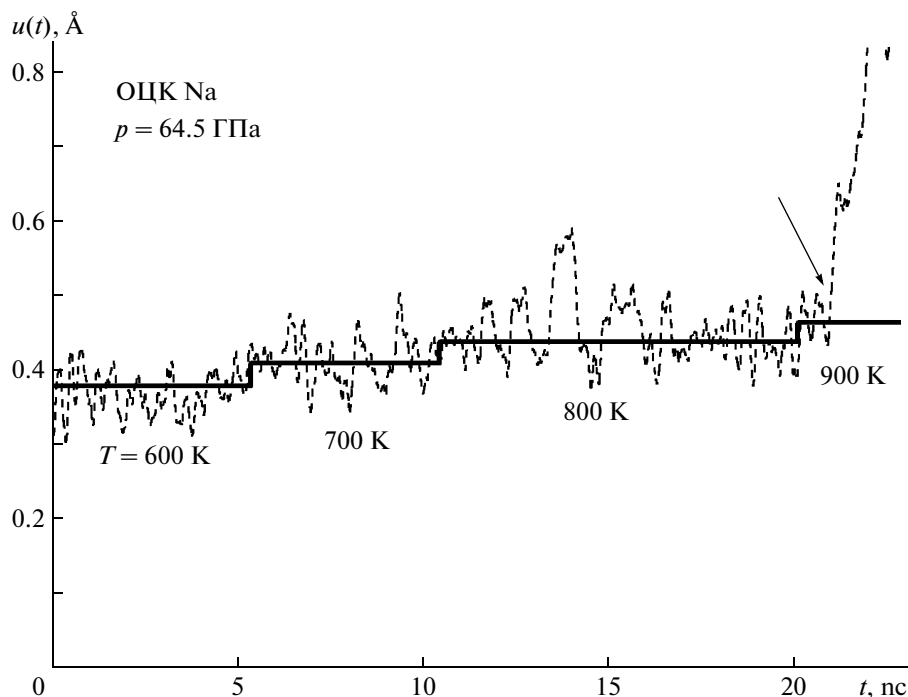


Рис. 2. Кривая плавления Na, вычисленная из первых принципов. Сплошная линия – расчет в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана, треугольники – моделирование методом BOMD (▲ – твердая фаза, ▽ – расплав). Экспериментальные данные (×) из [1] представлены с указанием ошибки измерений. Штриховые линии – границы фаз ОЦК, ГЦК и cl16.

$$\begin{aligned} \langle u^2(t) \rangle &= \langle |\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)|^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{NN_t} \sum_{n=1}^N \sum_{t_0}^{N_t} |\mathbf{R}_n(t + t_0) - \mathbf{R}_n(t_0)|^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\mathbf{R}_n$  – положения ионов,  $N$  – число частиц,  $N_t$  – число временных шагов.

На рис. 3 изображено среднеквадратичное отклонение атомов  $u(t)$  как функция времени моделирования при различных температурах  $T$  (штриховая линия). Расчет выполнен для ОЦК-фазы Na при  $p = 64.5$  ГПа, т.е. непосредственно перед структурным переходом ОЦК → ГЦК. Поведение  $u(t)$  при других давлениях выглядит аналогично. Видно, что  $u(t)$  в твердом состоянии ( $T \leq 800$  К) флуктуирует вокруг среднего значения, которое согласуется со значениями  $u$ , полученными в квазигармоническом приближении при тех же температурах (сплошная линия). Происхождение этих флуктуаций связано с конечно-разностным алгоритмом решения уравнений движения, а их амплитуда зависит от шага интегрирования, числа частиц и других параметров. В жидком состоянии при  $T \geq 900$  К  $u(t)$  линейно возрастает со временем, что говорит о возникновении диффузии (поскольку  $\langle u^2(t) \rangle \sim Dt$ ). Таким образом, получаем интервал температур  $T_{liq} - T_{sol}$ , внутри которого происходит плавление. Эти расчеты, как и литературные данные, показывают, что полученное при моделировании значение  $u(t)$ , отвечающее началу линейного роста, хорошо согласуется с критерием Линдемана, который использовался



**Рис. 3.** Среднеквадратичное отклонение атомов  $u(t)$  (штриховая линия) для ОЦК Na при  $p = 64.5$  ГПа. Цифры – температуры  $T$ . Сплошная линия – значения  $u$  в квазигармоническом приближении; стрелка – начало линейного роста  $u(t)$ , отвечающего жидкому состоянию. Плавление происходит в интервале 800–900 К.

для определения плавления в квазигармоническом приближении.

На рис. 2 показаны термодинамические состояния системы, отвечающие твердой фазе Na (черные треугольники) и расплаву (белые треугольники), полученные при моделировании методом ВОМД. Видно, что эти результаты с разумной точностью согласуются как с экспериментальными данными (крестики), так и с расчетами по критерию Линдемана (сплошная линия).

В заключение отметим, что в настоящей работе с помощью двух первопринципных подходов рассчитана кривая плавления  $T_m(p)$  Na в ОЦК- и ГЦК-фазах. В первом из них, основанном на расчетах фоновых частот и среднеквадратичных отклонений атомов  $u$  в квазигармоническом приближении, температура плавления  $T_m$  определялась по критерию Линдемана. В рамках данного подхода поведение  $T_m(p)$  Na хорошо описывается изменением при сжатии фоновой частоты твердой фазы, причем никакая информация о жидкой фазе не используется. Во втором подходе  $T_m(p)$  определялась с помощью молекулярно-динамического моделирования нагрева твердой фазы вплоть до плавления. Этот подход позволяет адекватно описывать свойства материалов при конечных температурах с полным учетом ангармонических эффектов. В этом случае  $T_m$  определялась по возникновению диффузии в жидкой фазе. В пределах точности вычислений оба подхода дают результаты, хорошо согласующиеся

между собой и с экспериментальными данными. Это означает, что ангармонизм не оказывает существенного влияния на термодинамические свойства Na вплоть до температур порядка  $T_m$ .

Авторы выражают благодарность М. Парриелло за предоставление доступа к программе CPMD, а также В.Н. Рыжову и Ю.Д. Фомину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума и ОФН РАН, Министерства образования и науки РФ, а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-02-00615, 10-02-00694). Расчеты проводились на компьютерах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gregoryanz E., Degtyareva O., Somayazulu M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 185502.
2. Hernandez E.R., Iniguez J. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 055501.
3. Raty J.-Y., Schwegler E., Bonev S.A. // Nature. 2007. V. 449. P. 448.
4. Koči L., Ahuja R., Vitos L. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 132101.
5. Лепешкин С.В., Магницкая М.В., Максимов Е.Г. // Письма в ЖЭТФ. 2009. V. 89. С. 688.
6. Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A. et al. <http://www.quantum-espresso.org/>.
7. <http://www.cpmd.org/> v3.13 © IBM Corp (1990–2008) and MPI Stuttgart (1995–2001).