



Костерин Н.Н., [Новиков В.Г.](#),
[Грушин А.С.](#)

Построение кривых
холодного сжатия с
использованием
квазизонной модели и
пакета ABINIT

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Костерин Н.Н., Новиков В.Г., Грушин А.С. Построение кривых холодного сжатия с использованием квазизонной модели и пакета ABINIT // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2012. № 48. 24 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2012-48>

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
им. М.В. Келдыша
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

Н.Н. Костерин, В.Г. Новиков, А.С. Грушин

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ХОЛОДНОГО СЖАТИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАЗИЗОННОЙ МОДЕЛИ
И ПАКЕТА AVINIT

Москва, 2012 г.

ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ХОЛОДНОГО СЖАТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАЗИЗОННОЙ МОДЕЛИ И ПАКЕТА ABINIT

Н.Н. Костерин, В.Г. Новиков, А.С. Грушин

Препринт Института прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН

В работе описана процедура построения кривой холодного сжатия в широком диапазоне плотностей вещества путем сшивки данных, полученных с помощью комплекса ABINIT (метод функционала плотности электронов) с данными кода TH_BAND (квазизонная модель вещества). В качестве примера приведены результаты расчетов для алюминия, вольфрама и ксенона. Проведено сравнение ряда ключевых параметров указанных веществ с экспериментальными данными. Обсуждается влияние различных типов псевдопотенциалов на результаты расчетов с использованием пакета ABINIT.

COLD CURVE CONSTRUCTION BY USING QUASIZONE MODEL AND ABINIT CODE

N.N. Kosterin, V.G. Novikov, A.S. Grushin

Preprint of The Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS

The procedure of cold curve construction is discussed in this paper. The main tools are the ABINIT code, which implements electron density functional method, and the TH_BAND code, based on quasizone model. Since the ABINIT code uses pseudopotential approximation, its base domain is limited within narrow region close to normal density. Outside this region the dependencies of pressure and specific internal energy are sewed together with TH_BAND code results. As an example, calculations for aluminium, tungsten and xenon have been performed and presented in this work along with a short analysis of several types of pseudopotentials.

Содержание

Введение	3
1. Описание используемых моделей	4
1.1 Метод функционала электронной плотности	4
1.2 Квазизонная модель	8
2. Методика проведения расчетов	11
3. Результаты расчетов	12
3.1 Алюминий	12
3.2 Вольфрам	15
3.3 Ксенон	18
4. Влияние псевдопотенциала на расчеты	20
Заключение	21
Список литературы	21

Введение

При построении качественных широкодиапазонных уравнений состояния (УРС) с областью применимости от низких температур предъявляются повышенные требования к точности описания вещества в области плотностей близких к нормальной. Основной вклад в УРС при данных параметрах дает так называемая холодная часть, определяемая структурой кристаллической решетки (кроме веществ, не имеющих твердой фазы при нулевой температуре и нулевом давлении). Часто используемые для построения широкодиапазонных УРС модели среднего атома [1–5] лишь условно применимы в данной области, т.к. не предполагают какой-либо упорядоченной структуры атомов, и, следовательно, не могут с требуемой точностью описать теплофизические свойства вещества в нормальных условиях. Поэтому, чаще всего УРС в данной области строится на основе других подходов, с последующей сшивкой полученных зависимостей с результатами расчетов по моделям среднего атома. На практике, наиболее широкое применение получили различные полуэмпирические модели [6–7], а в последнее время к ним добавились модели, основанные на методе функционала плотности [8]. Одной из реализаций метода функционала плотности является использованный в данной работе программный пакет ABINIT [9].

Заложенные в ABINIT ограничения при реализации метода функционала плотности, в частности, замораживание внутренних электронов и введение псевдопотенциалов, существенно ограничивают область применимости данного подхода по плотности. Кроме того, требуется проведение предварительных расчетов с целью подобрать псевдопотенциал, наилучшим образом описывающий ряд параметров вещества при нормальных условиях, в частности его плотность при нормальном давлении, а также скорость звука и энергию сублимации. Дополнительно, в данной работе требуется, чтобы полученные с использованием пакета ABINIT зависимости давления и удельной внутренней энергии плавно выходили на данные универсальных моделей среднего атома в областях сшивки. В качестве такой модели в данной работе использовалась квазизонная модель вещества, реализованная в коде TH_BAND [5].

1. Описание используемых моделей

1.1 Метод функционала электронной плотности

Вычисление полной энергии и давления в кристаллической структуре является довольно емкой в плане вычислений задачей и для практических расчетов обычно проводится с рядом упрощений и приближений.

Для описания свойств твердого тела требуется квантово-механический расчет полной энергии системы и последующая минимизация этой величины относительно координат электронов и ядер. Из-за большой разницы масс электронов и ядер может использоваться приближение Борна-Оппенгеймера, которое сводит задачу к рассмотрению динамики электронов при фиксированном положении ядер. Однако, проблема описания многочастичной системы электронов остается.

Применение теории функционала плотности [8] позволяет перейти от рассмотрения сильно взаимодействующего электронного газа (в присутствии ядер) к одночастичной задаче движения в эффективном потенциале. Хотя этот потенциал точно не известен, его локальные приближения работают достаточно хорошо.

Использование в дальнейшем теории псевдопотенциала дает возможность заменить потенциал электрон-ионного взаимодействия на более слабый, так называемый псевдопотенциал, описывающий свойства валентных электронов, находящихся в твердом теле. Таким образом, атом заменяется на псевдовалентные электроны и псевдоионы. Потенциал взаимодействия этих псевдоэлектронов за пределами области псевдоиона тот же, что и у обычного электрона. Однако, внутри области псевдоиона этот потенциал значительно слабее, чем обычный. Это позволяет использовать плосковолновой базис и

значительно упростить решение уравнения Шредингера.

Наиболее сложная проблема в расчетах – необходимость учета эффектов электрон-электронного взаимодействия. Волновая функция системы электронов антисимметрична относительно перестановки двух электронов, поэтому возникает необходимость рассмотрения энергии обмена и корреляционной энергии.

Теория функционала плотности, развитая Хоэнбергом и Коном (1964) [10] и Коном и Шэмом (1965) [11] показала, что полная энергия электронного газа, включая обмен и корреляции, есть функционал электронной плотности. Минимум этого функционала соответствует энергии основного состояния. Кроме того, есть возможность заменить многоэлектронную задачу на эквивалентный набор самосогласованных одночастичных уравнений.

Функционал полной энергии для набора электронных состояний ψ_i имеет вид

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (1.1.1)$$

где E_{ion} – кулоновская энергия взаимодействия ядер (или ионов) с координатами $\{\mathbf{R}_I\}$, V_{ion} – полный статический электрон-ионный потенциал, $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционный функционал, $n(\mathbf{r})$ – электронная плотность, определяемая выражением:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.1.2)$$

Волновые функции ψ_i , минимизирующие функционал энергии, являются самосогласованными решениями уравнений Кона-Шэма [11]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.1.3)$$

где ε_i – собственное значение энергии, $V_H(\mathbf{r})$ – потенциал электронов Хартри, определяемый соотношением:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (1.1.4)$$

Обменно-корреляционный потенциал $V_{XC}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.1.5)$$

Уравнения Кона-Шэма (1.1.3) преобразуют многоэлектронную взаимодействующую систему в систему невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном потенциале. Если бы обменно-корреляционный функционал энергии был точно известен, то можно было бы найти обменно-корреляционный потенциал и все обменные и корреляционные поправки.

Теория Хоэнберга-Кона [10] дала возможность использовать приближение обменно-корреляционной энергии как функции электронной плотности. Наиболее простой метод – описание обменно-корреляционной энергии системы электронов в приближении локальной плотности (LDA, [11]). В этом приближении обменно-корреляционная энергия электронного газа на один электрон, $\varepsilon_{XC}(\mathbf{r})$, равна обменно-корреляционной энергии на один электрон гомогенного электронного газа, имеющего ту же плотность в точке \mathbf{r} . Таким образом,

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3r', \quad (1.1.6)$$

и

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (1.1.7)$$

где

$$\varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.1.8)$$

Приближение локальной плотности (LDA) полагает обменно-корреляционный функционал энергии чисто локальным. Существуют некоторые виды параметризаций обменно-корреляционной энергии гомогенного электронного газа [11–14]. Все они основаны на интерполяции значений обменно-корреляционной энергии электронного газа высокой, средней и малой плотностей.

Теорема Блоха дает возможность записать волновые функции электронов в твердом теле в виде [15]:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] f_i(\mathbf{r}), \quad (1.1.9)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, $f_i(\mathbf{r})$ – периодическая функция. Эта функция может быть разложена по базису, образованному дискретным набором плоских волн с волновыми векторами – векторами обратной решетки кристалла:

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (1.1.10)$$

где векторы \mathbf{G} обратной решетки определяются соотношением $\mathbf{G} \cdot \mathbf{a} = 2\pi m$, \mathbf{a} – векторы решетки кристалла, m – целые числа. Таким образом, волновая функция может быть разложена по плоским волнам:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (1.1.11)$$

Электронные состояния существуют только для набора \mathbf{k} -точек, определяемого граничными условиями. Плотность \mathbf{k} -точек пропорциональна объему твердого тела. Бесконечному числу электронов в твердом теле соответствует бесконечное число \mathbf{k} -точек. Для каждой \mathbf{k} -точки существует конечное число электронных состояний. Волновые функции электронов для близко расположенных \mathbf{k} -точек практически идентичны, поэтому можно заменить волновые функции электронов для области \mathbf{k} -точек волновыми функциями в одной \mathbf{k} -точке. В этом случае требуются электронные состояния конечного набора \mathbf{k} -точек для расчета полной энергии твердого тела.

В настоящее время разработаны методы, позволяющие получить вклад в энергию, производя расчет электронных состояний для определенного набора \mathbf{k} -точек [16–19].

При разложении волновых функций ψ_i по плосковолновому базису определяющими являются коэффициенты $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ при плоских волнах с небольшими кинетическими энергиями $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$. Таким образом, в качестве базиса может рассматриваться ограниченный набор плоских волн, энергия которых не превосходит заданного значения.

В плосковолновом базисе уравнения Кона-Шэма (1.1.3) сводятся подстановкой разложения ψ_i по плоским волнам к уравнению

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_i C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (1.1.12)$$

Полный ионный потенциал может быть получен заданием положения ионов с ионными псевдопотенциалами в твердом теле. Структурный фактор содержит информацию о положениях ионов. Структурный фактор для волнового вектора \mathbf{G} и сорта ионов α определяется соотношением:

$$S_\alpha(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{I}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{I}}], \quad (1.1.13)$$

где сумма берется по всем положениям ионов сорта α в одной ячейке.

Полный ионный потенциал V_{ion} получается суммированием по всем сортам ионов произведений структурных факторов на псевдопотенциалы. Локальный потенциал V_{ion} определяется соотношением:

$$V_{ion}(\mathbf{G}) = \sum_{\alpha} S_\alpha(\mathbf{G}) v_\alpha(\mathbf{G}). \quad (1.1.14)$$

Энергию ион-ионного взаимодействия системы очень сложно рассчитать путем суммирования по пространству из-за дальнего действия кулоновского

взаимодействия. Кулоновское дальноедействие сохраняется и в обратном пространстве. Существует метод суммирования, основанный на следующем соотношении:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{a}} \frac{1}{|\mathbf{R}_I + \mathbf{a} - \mathbf{R}_J|} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{a}} \int_{\eta}^{\infty} \exp[-|\mathbf{R}_I + \mathbf{a} - \mathbf{R}_J|^2 \rho^2] d\rho + \\ &+ \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \int_0^{\eta} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\rho^2}\right) \exp[i(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \cdot \mathbf{G}] \frac{1}{\rho^3} d\rho, \end{aligned} \quad (1.1.15)$$

где \mathbf{a} – векторы решетки, \mathbf{G} – векторы обратной решетки, Ω – объем элементарной ячейки, η – задаваемый параметр. Учитывая то, что при $\mathbf{G} = 0$ суммарная электрон-электронная, ион-ионная и электрон-ионная энергии обращаются в нуль, правильное выражение для полной ионной энергии имеет вид [20]:

$$\begin{aligned} E_{ion} &= \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \sum_{\mathbf{a}} \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{R}_I + \mathbf{a} - \mathbf{R}_J|)}{|\mathbf{R}_I + \mathbf{a} - \mathbf{R}_J|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{I,J} + \right. \\ &\left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta^2}\right) \cos[i(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \cdot \mathbf{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\}, \end{aligned} \quad (1.1.16)$$

где Z_I и Z_J – валентности ионов I и J соответственно.

Таким образом, сделанные упрощения и приближения позволяют рассчитать полную энергию кристаллической структуры в зависимости от постоянной решетки и, используя термодинамические соотношения, определить давление в системе.

Расчеты с использованием метода функционала электронной плотности реализованы в программном пакете ABINIT.

1.2 Квазизонная модель

Квазизонная модель вещества основана на приближении среднего атома, помещенного в сферическую электронейтральную ячейку. Внутренний потенциал связан с электронной плотностью через уравнение Пуассона, а плотность электронов представляется в виде

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu} N_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r})|^2,$$

где N_{ν} – средние числа заполнения состояния ν , $\nu \equiv n\ell m$ – набор соответствующих квантовых чисел. Волновая функция в общем виде представляется

в виде разложения по сферическим гармоникам [5]

$$\Psi_\nu(\vec{r}) \equiv \Psi_{nlm}(\vec{r}) = \sum_{\tilde{\ell}=m}^{\ell_{\max}} i^{\tilde{\ell}} A_{nlm,\tilde{\ell}}(k) \frac{R_{\varepsilon\tilde{\ell}}(r)}{r} Y_{\tilde{\ell}m}(\vartheta, \varphi) \chi(\sigma), \quad (1.2.1)$$

При этом, единственным истинным квантовым числом в квазизоне является проекция m орбитального момента на квазиимпульс, а числа nl , отвечающие происхождению квазизоны, фактически лишь нумеруют последовательность квазизон. Величина ℓ_{\max} определяется отсутствием классической области движения при заданной энергии электрона для $\ell > \ell_{\max}$. Энергия электрона в квазизоне $\varepsilon = \varepsilon_{nlm}(k)$ является функцией квазиимпульса k ($0 \leq k \leq k_0 = 2.418$). Заметим, что волновая функция и энергия $\varepsilon_{nlm}(k)$ не зависят от знака m , поэтому там, где знак m не важен (в частности, в данном разделе), предполагается, что $m > 0$.

Радиальная функция $R_{\varepsilon\ell}(r)$ удовлетворяет уравнению Шредингера с самосогласованным потенциалом $V(r)$:

$$-\frac{1}{2}R_{\varepsilon\ell}''(r) + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{\varepsilon\ell}(r) = \varepsilon R_{\varepsilon\ell}(r) \quad (1.2.2)$$

и граничному условию $R_{\varepsilon\ell}(0) = 0$.

Коэффициенты $A_{nlm,\ell'}(k)$ можно найти, воспользовавшись квазипериодическими граничными условиями:

$$\sum_{\ell''=m}^{\ell_{\max}} A_{nlm,\ell''}(k) a_{m\ell'\ell''}(k) g_{\ell'\ell''}(\varepsilon) = 0 \quad (\ell' = m, m+1, \dots, \ell_{\max}), \quad (1.2.3)$$

где

$$g_{\ell'\ell''}(\varepsilon) = \begin{cases} R_{\varepsilon\ell''}(r_0), & \text{если } \ell' \text{ нечетно;} \\ \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{\varepsilon\ell''}(r)}{r} \right) \right|_{r=r_0}, & \text{если } \ell' \text{ четно.} \end{cases} \quad (1.2.4)$$

Коэффициенты

$$a_{m\ell'\ell''}(k) = i^{\ell'-\ell''} \int Y_{\ell''m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell'm}(\vartheta, \varphi) e^{-ik \cos \vartheta} d\Omega \quad (1.2.5)$$

выражаются через коэффициенты Клебша–Гордана $C_{L0\ell''m}^{\ell'm}$ с помощью разложения $e^{-ik \cos \vartheta}$ по сферическим гармоникам:

$$a_{m\ell'\ell''}(k) = \sqrt{\frac{\pi}{2k}} \sum_L (-1)^{(L+\ell''-\ell')/2} (2L+1) J_{L+1/2}(k) D_{m\ell'\ell''L}, \quad (1.2.6)$$

где

$$D_{m\ell\ell''L} = \int P_L(\cos\vartheta) Y_{\ell'm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell''m}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \\ = \sqrt{(2\ell'+1)(2\ell''+1)(2L+1)} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell'' & L \\ -m & m & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.2.7)$$

Самосогласованный потенциал с учетом обменной поправки имеет вид

$$V(r)r = \int_0^r \phi(r') dr' - r \int_r^{r_0} \frac{\phi(r')}{r'} dr' + r \frac{\pi\rho(r)}{\theta} \left[1 + 5.7 \frac{\rho(r)}{\theta^{3/2}} + \frac{\pi^4 \rho(r)^2}{3\theta^3} \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (1.2.8)$$

$$\phi(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = \phi_b(r) + \phi_q(r) + \phi_c(r),$$

где вклад в потенциал электронов дискретного спектра

$$\phi_b(r) = \sum_{n\ell} N_{n\ell}^b R_{n\ell}^2(r), \\ N_{n\ell}^b = \frac{2(2\ell+1)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}\right)},$$

Здесь θ – температура в атомных единицах, μ – химический потенциал. Суммирование проводится по связанным состояниям $n\ell$ с энергией $\varepsilon_{n\ell} \leq \varepsilon_0$.

$$\phi_c(r) = \frac{4\sqrt{2}\theta^{3/2} r^2}{\pi} \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{1/2}}{1 + \exp(y-x)} dy, \quad x = x(r) = \frac{V(r) + \mu}{\theta}, \\ y_0 = y_0(r) = \max\left\{0; \frac{V(r) + \varepsilon_0}{\theta}\right\},$$

– вклад в потенциал электронов непрерывного спектра, рассчитанный в квазиклассическом приближении и отсчитываемый от некоего задаваемого (или вычисляемого) значения энергии ε_0 – эффективной границы непрерывного спектра.

$$\phi_q(r) = 2 \sum_{n\ell m, \tilde{\ell}} \delta_m \int_0^{k_0} n_\varepsilon A_{n\ell m, \tilde{\ell}}^2(k) R_{\tilde{\ell}}^2(r) \frac{3k^2 dk}{k_0^3} \quad (1.2.9)$$

– вклад электронов промежуточной группы или квазизонной структуры электронных оболочек. Здесь

$$n_\varepsilon = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right)},$$

$\delta_m = 1$ для $m = 0$ и $\delta_m = 2$ для $m \neq 0$.

Уравнение для определения химического потенциала μ имеет вид

$$\sum_{n\ell} N_{n\ell}^b + \sum_{n\ell m} N_{n\ell m}^q + \int_0^{r_0} \phi_c(r) dr = Z,$$

где Z – заряд ядра,

$$N_{n\ell m}^q = 2\delta_m \int_0^{k_0} n_\varepsilon \frac{3k^2 dk}{k_0^3}, \quad \varepsilon = \varepsilon_{n\ell m}(k).$$

Замыкает систему уравнение для определения эффективной границы непрерывного спектра ε_0 :

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \int_0^{r_0} \left[\max \{0, \varepsilon_0 + V(r)\} \right]^{3/2} r^2 dr = \sum_{n\ell} 2(2\ell + 1) + 2 \sum_{n\ell m} \int_0^{k_0} \frac{3\delta_m k^2 dk}{k_0^3}. \quad (1.2.10)$$

2. Методика проведения расчетов

Расчеты с использованием метода функционала электронной плотности реализованы в программном пакете ABINIT.

Первым шагом расчета является задание кристаллической структуры. Для этого необходимо указать количество сортов атомов в кристалле и их порядковые номера. Далее, задается масштаб измерений базисных векторов. С учетом этого масштаба строятся безразмерные базисные векторы. Для каждого атома задается его положение в кристаллической ячейке.

Вторым шагом является задание количества итераций и точности при получении полной энергии. Также могут быть заданы дополнительные параметры расчета (учет молекулярной динамики, температуры вещества и т.д.).

На третьем шаге задается псевдопотенциал, который будет использоваться в расчете. К настоящему времени сконструированы различные виды псевдопотенциалов. Выбирать их необходимо исходя из постановки конкретной задачи. В данной работе критерием отбора является хорошее описание таких характеристик вещества, как нормальная плотность и модуль всестороннего сжатия. Стоит заметить, что при использовании любого псевдопотенциала можно ожидать получения разумных результатов лишь в ограниченной области плотностей вещества вблизи нормальной плотности.

На четвертом шаге происходит непосредственное выполнение программы с заданными входными параметрами. Далее происходит обработка выходных данных.

При обработке результатов расчетов строятся графики зависимости давления от плотности, полученные с использованием программного кода АВINIT и квазизонной модели. Далее выполняется сшивка двух решений: для области нормальных плотностей – результаты АВINIT, для области больших и малых плотностей – квазизонная модель. Переход одного решения в другое выполняется в области наибольшего сближения кривых, при этом достигается максимально возможная гладкость результирующей кривой.

Далее производится аппроксимация полученного решения с использованием интерполяционного сплайна [23].

На завершающем этапе вычислений производится определение нормальной плотности вещества как точки с давлением, равным нулю, а также модуля всестороннего сжатия, вычисляемого по формуле:

$$K = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right), \quad (2.0.1)$$

где K берется в точке с нормальной плотностью $\rho = \rho_0$.

С учетом термодинамических соотношений путем интегрирования производится расчет зависимости полной энергии от плотности. В этом случае может быть определена энергия сублимации как разность между энергией при плотности, стремящейся к нулю, и минимальным значением энергии. Стоит заметить, что необходимо учитывать постоянную добавку к энергии, возникающую как начальное значение при интегрировании от наименьшего значения плотности. Это значение не может быть установлено в рамках использования пакета АВINIT в силу специфики алгоритма вычислений.

С использованием полученных результатов можно получить термодинамически согласованное уравнение для кривой холодного сжатия.

3. Результаты расчетов

3.1 Алюминий

Алюминий при нормальных условиях имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку. Основным этапом вычислительной работы было задание геометрии ячейки алюминия и подбор псевдопотенциала. Критерием выбора псевдопотенциала являлись хорошее соответствие экспериментальным данным при нормальных условиях и возможность сшивки

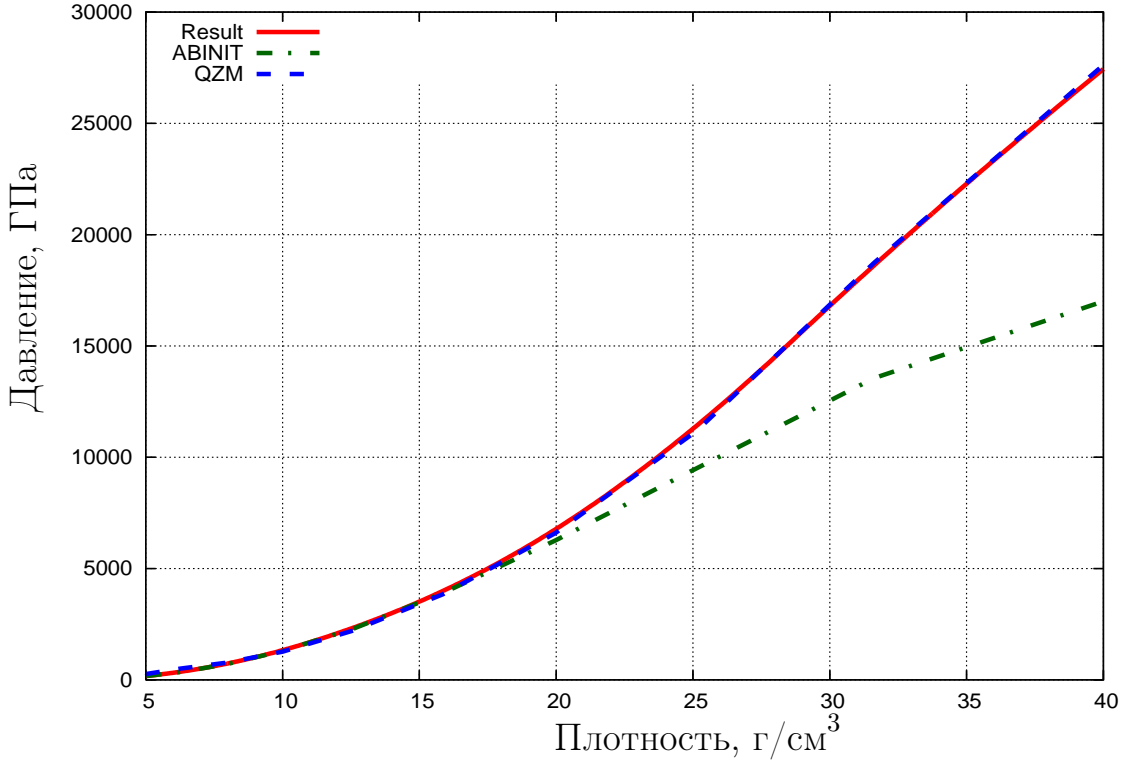


Рис. 3.1: Зависимость давления от плотности для алюминия при $T=0$.

полученного результата с данными квазизонной модели. Псевдопотенциал Труллера-Мартинса [21] оказался наиболее подходящим.

После сшивки с данными квазизонной модели получена зависимости давления в широком диапазоне плотностей. На рис. 3.1 и 3.2 (для более узкой области плотностей) произведено сравнение результатов расчетов по квазизонной модели и расчетов с использованием пакета ABINIT с результирующей кривой. Как видно из рисунков, ABINIT хорошо описывает область вблизи нормальной плотности в отличие от квазизонной модели.

На рис. 3.3 и 3.4 построены зависимости полной энергии от плотности. Результирующая кривая имеет правильное поведение в широкой области плотностей.

Расчетное значение нормальной плотности составляет $2,687 \text{ г/см}^3$, модуля всестороннего сжатия – $66,557 \text{ ГПа}$, теплоты сублимации – $268,625 \text{ кДж/моль}$. Справочные значения (для нормальных условий) [24] составляют: плотность – $2,689 \text{ г/см}^3$, модуль всестороннего сжатия – $78,877 \text{ ГПа}$, теплота сублимации – 293 кДж/моль .

Таким образом, для совокупности рассчитанных величин достигнута точность $\sim 15\%$. ABINIT при заданных параметрах счета дает хорошие результаты, в то же время неправильно передает асимптотики.

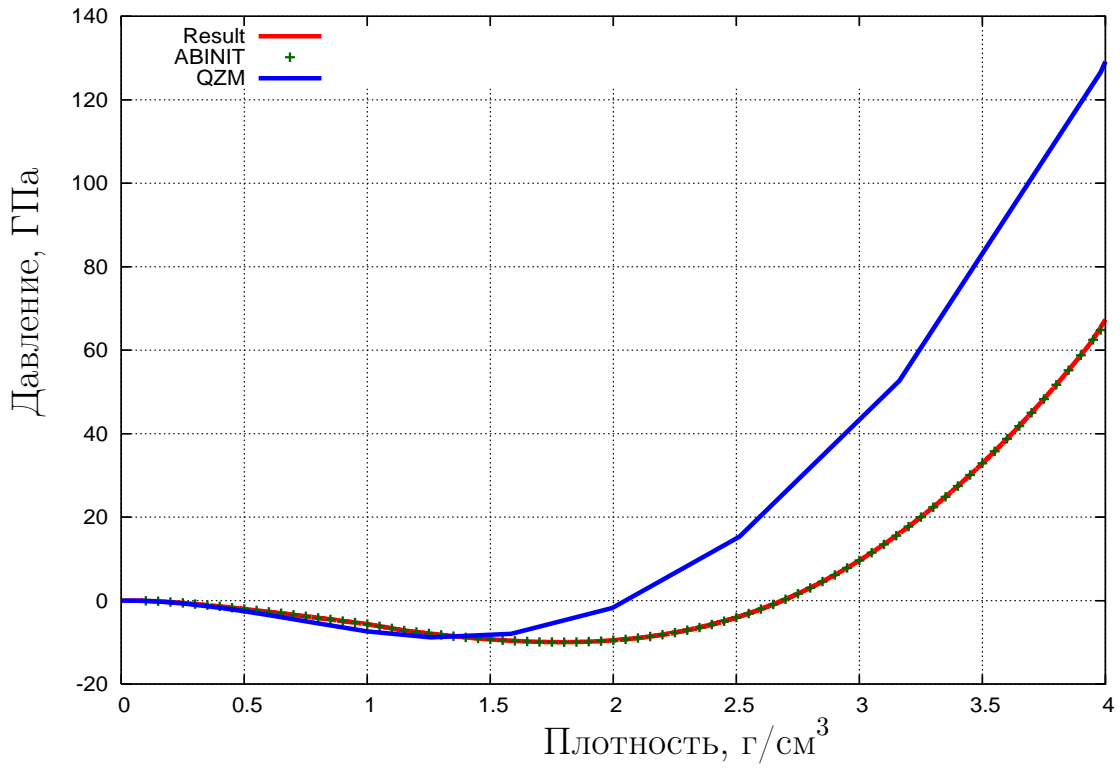


Рис. 3.2: Зависимость давления от плотности для алюминия при $T=0$ для области нормальных плотностей.

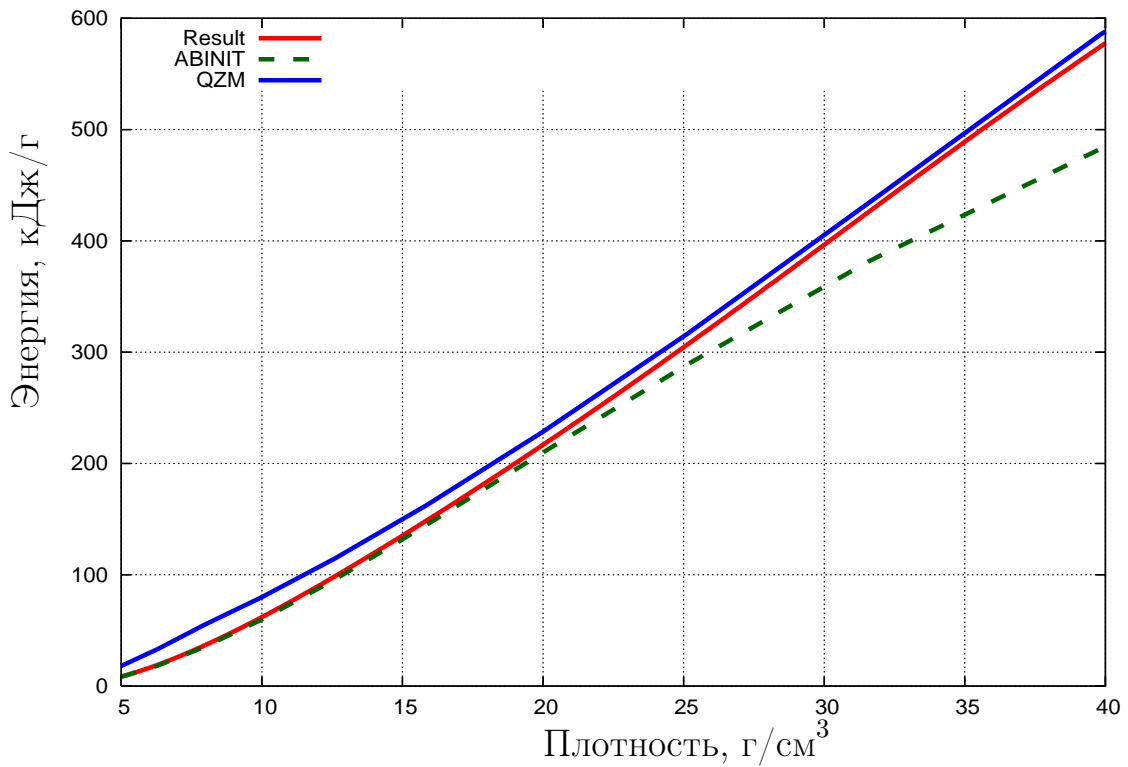


Рис. 3.3: Зависимость полной энергии от плотности для алюминия при $T=0$.

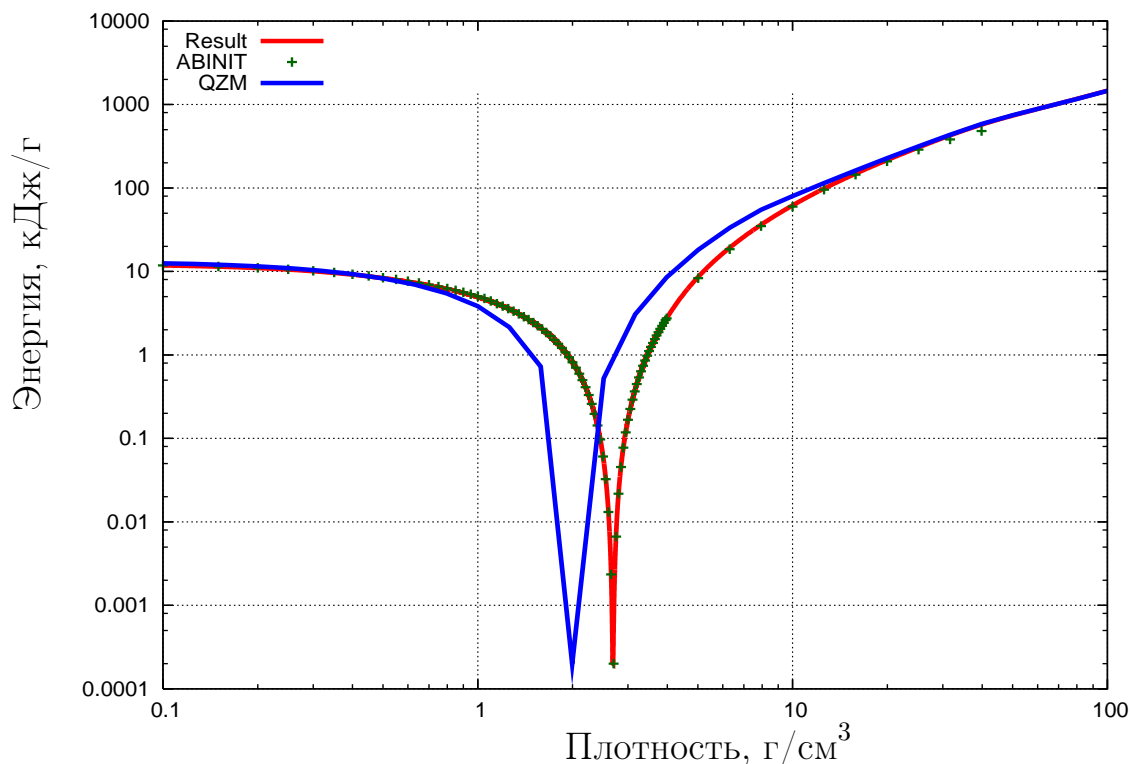


Рис. 3.4: Зависимость полной энергии от плотности для алюминия при $T=0$ в логарифмическом масштабе.

3.2 Вольфрам

Вольфрам имеет кубическую объемноцентрированную кристаллическую решетку.

Наиболее подходящим псевдопотенциалом является псевдопотенциал Хартвигсена-Гоэдеккера-Хуттера [22].

На рис. 3.5 и 3.6 проведено сравнение результатов расчетов по квазизонной модели, с использованием пакета ABINIT с результирующей кривой. На рис. 3.7 и 3.8 построены зависимости полной энергии от плотности.

Расчетное значение нормальной плотности составляет $19,122 \text{ г/см}^3$, модуля всестороннего сжатия – $283,770 \text{ ГПа}$, теплоты сублимации – $991,521 \text{ кДж/моль}$. Справочные значения (для нормальных условий) [24] составляют: плотность – $19,35 \text{ г/см}^3$, модуль всестороннего сжатия – $300,09 \text{ ГПа}$, теплота сублимации – 770 кДж/моль .

Таким образом, для совокупности рассчитанных величин достигнута точность $\sim 30\%$.

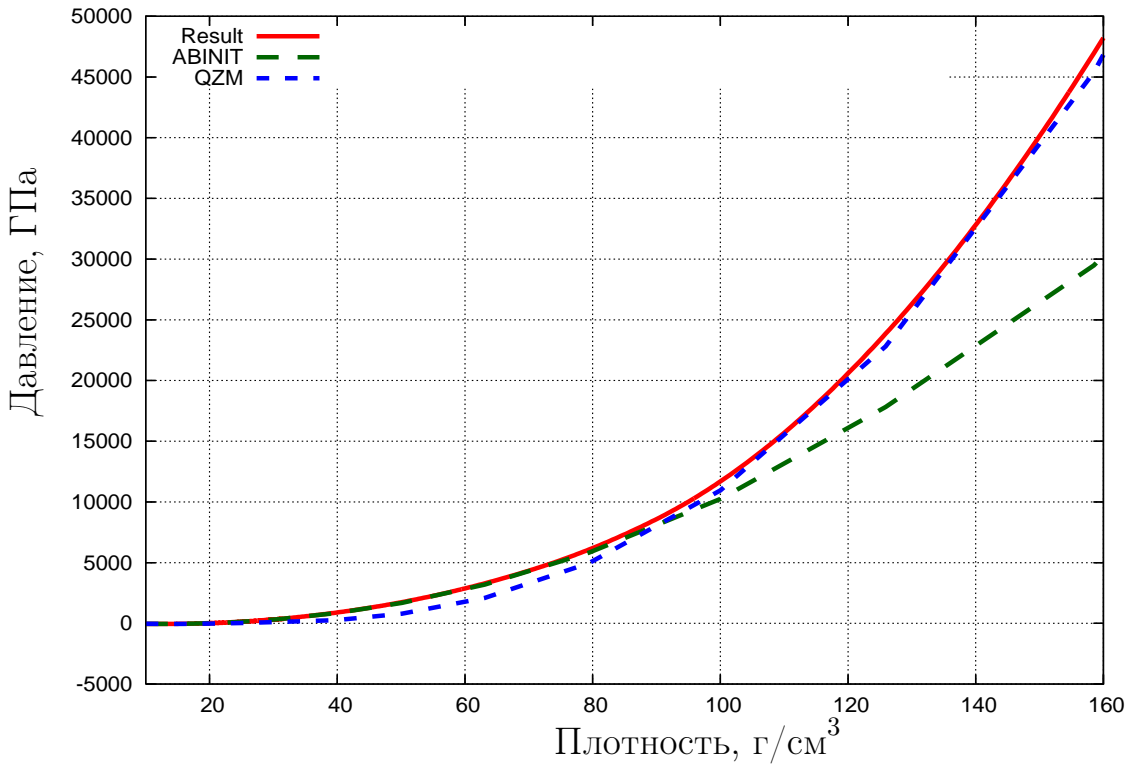


Рис. 3.5: Зависимость давления от плотности для вольфрама при $T=0$.

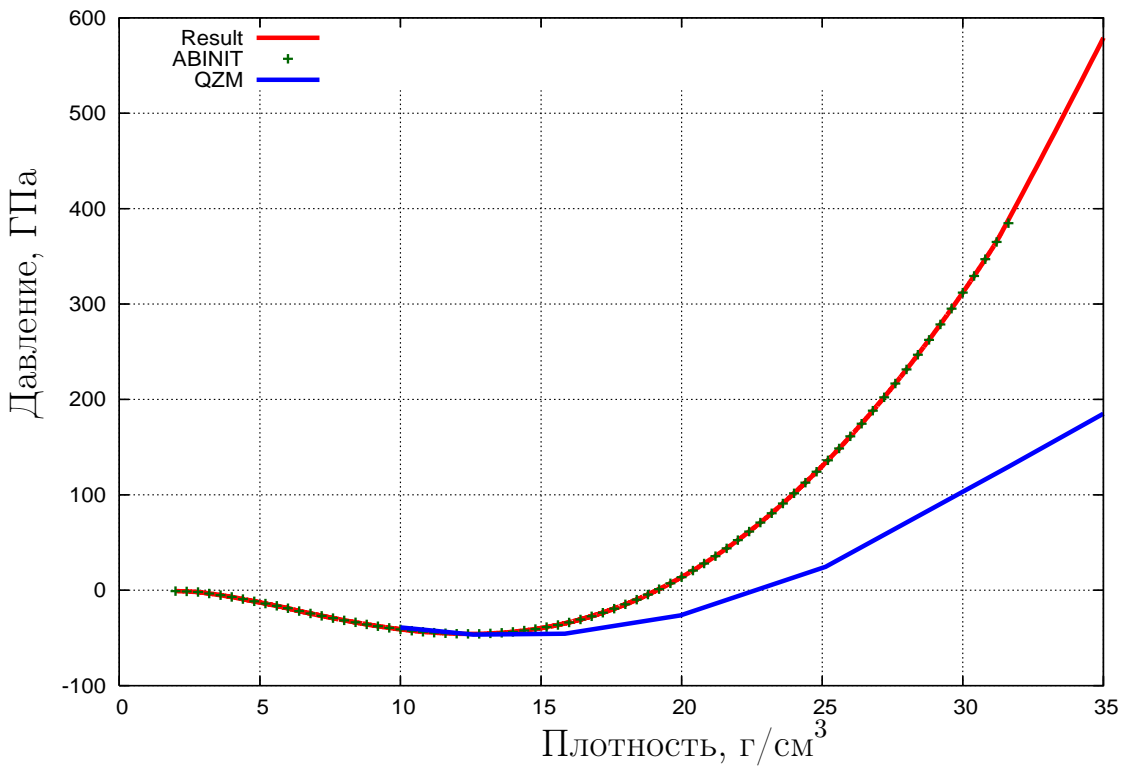


Рис. 3.6: Зависимость давления от плотности для вольфрама при $T=0$ для области нормальных плотностей.

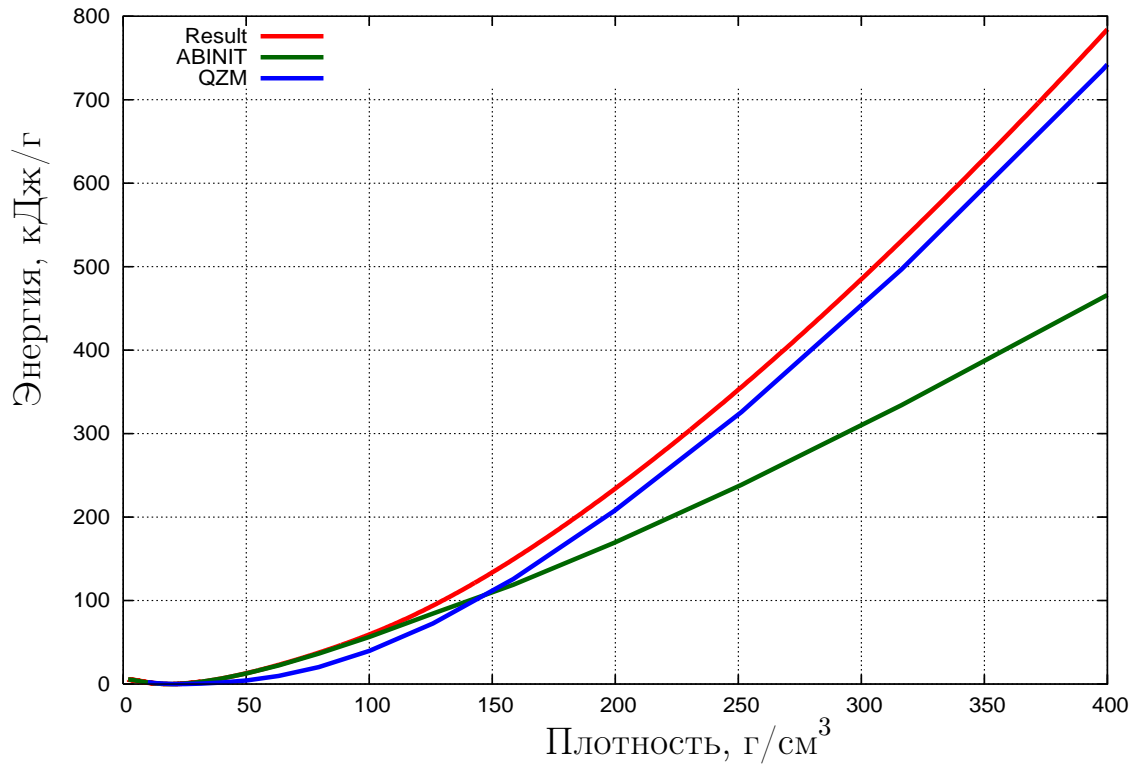


Рис. 3.7: Зависимость полной энергии от плотности для вольфрама при $T=0$.

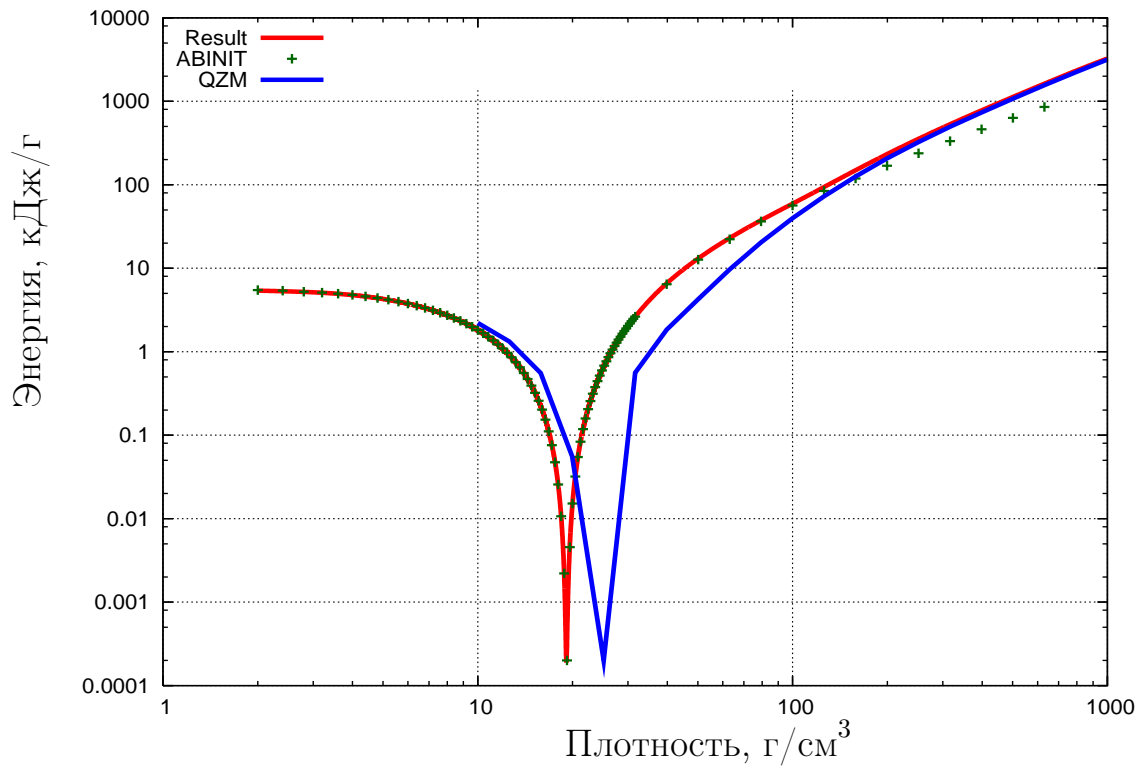


Рис. 3.8: Зависимость полной энергии от плотности для вольфрама при $T=0$ в логарифмическом масштабе.

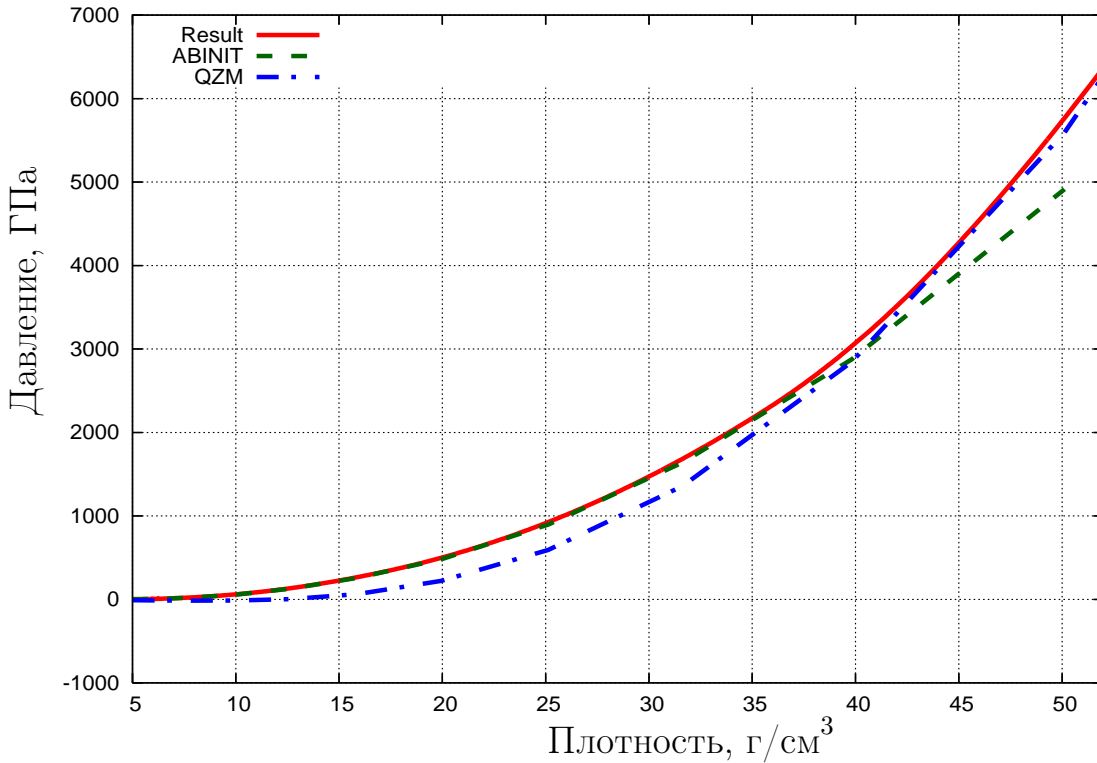


Рис. 3.9: Зависимость давления от плотности для ксенона при $T=0$.

3.3 Ксенон

Для ксенона выбрана кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка.

В связи с тем, что ксенон может находиться в твердом состоянии только при очень низких температурах (меньших 161,3 К), критерием выбора псевдопотенциала являлись хорошее соответствие справочным данным по параметру решетки и возможность сшивки результата с данными квазизонной модели. Псевдопотенциал по типу Труллера-Мартинса [21] с обменно-корреляционным функционалом Сиперли-Алдера [25–26] и Педью-Ванга [27] оказался наиболее подходящим по данному критерию.

После сшивки результатов расчетов с данными квазизонной модели получены зависимости давления и энергии в широком диапазоне плотностей. На рис. 3.9 – 3.12 (для более узкой области плотностей) проведено сравнение результатов расчетов.

Расчетное значение плотности составляет $4,114 \text{ г/см}^3$, модуля всестороннего сжатия – $4,196 \text{ ГПа}$, теплоты сублимации – $16,700 \text{ кДж/моль}$. Справочное значение плотности – $3,640 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, для плотности достигнута точность $\sim 10\%$.

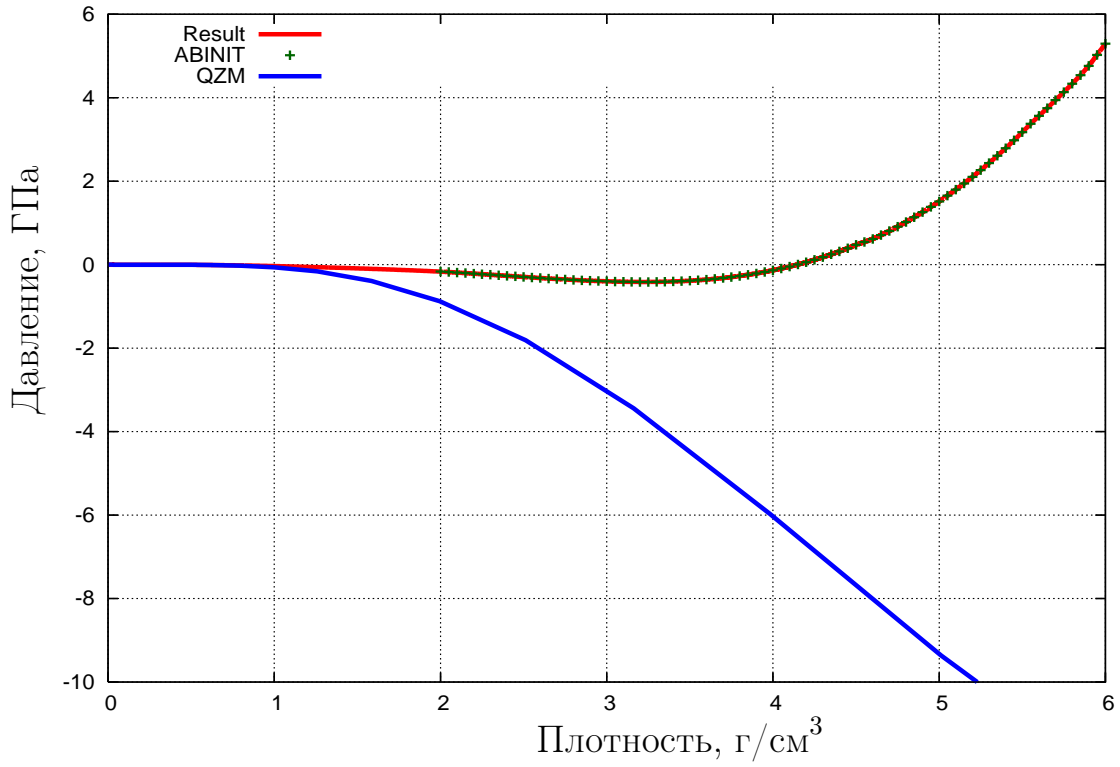


Рис. 3.10: Зависимость давления от плотности для ксенона при $T=0$ для области нормальных плотностей.

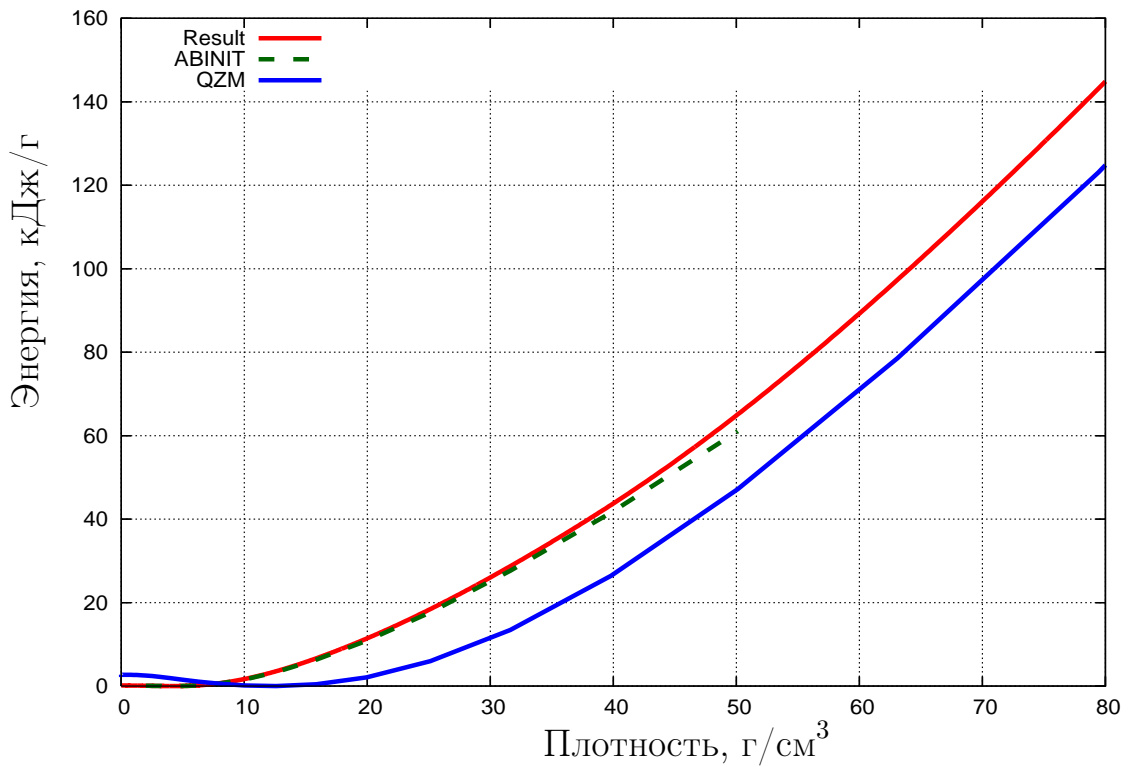


Рис. 3.11: Зависимость полной энергии от плотности для ксенона при $T=0$.

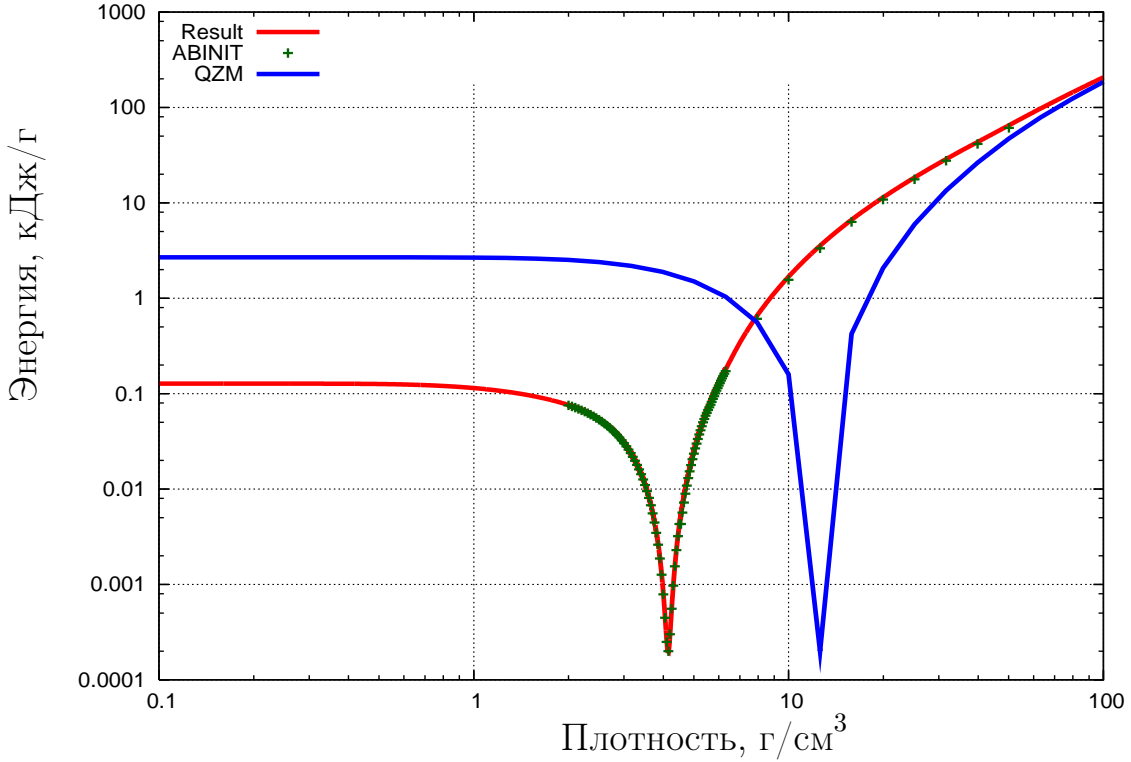


Рис. 3.12: Зависимость полной энергии от плотности для ксенона при $T=0$ в логарифмическом масштабе.

4. Влияние псевдопотенциала на расчеты

В данном разделе на примере алюминия произведен анализ выбора псевдопотенциала на результаты расчетов.

Расчеты проведены для псевдопотенциалов Труллера-Мартинса [21], Хартвигсена-Гоэдеккера-Хуттера [22], псевдопотенциала по типу Труллера-Мартинса [21] с обменно-корреляционным функционалом Педью-Бурке-Эрнзерхофа [28] (GGA), псевдопотенциала по типу Труллера-Мартинса [21] с обменно-корреляционным функционалом Сиперли-Алдера [25–26] и Педью-Ванга [27] (LDA).

На рис. 4.1, 4.2 построены зависимости давления от плотности, а внутренней энергии – на рис. 4.3, 4.4.

Ранее был указан критерий выбора псевдопотенциала: хорошее соответствие экспериментальным данным при нормальных условиях и возможность сшивки полученного результата с данными квазизонной модели. Из приведенных графиках явно видно, какой псевдопотенциал необходимо использовать, исходя из указанных требований.

Как видно из рисунков, псевдопотенциал Труллера-Мартинса [21] является наиболее подходящим для вычисления холодной кривой алюминия. Он

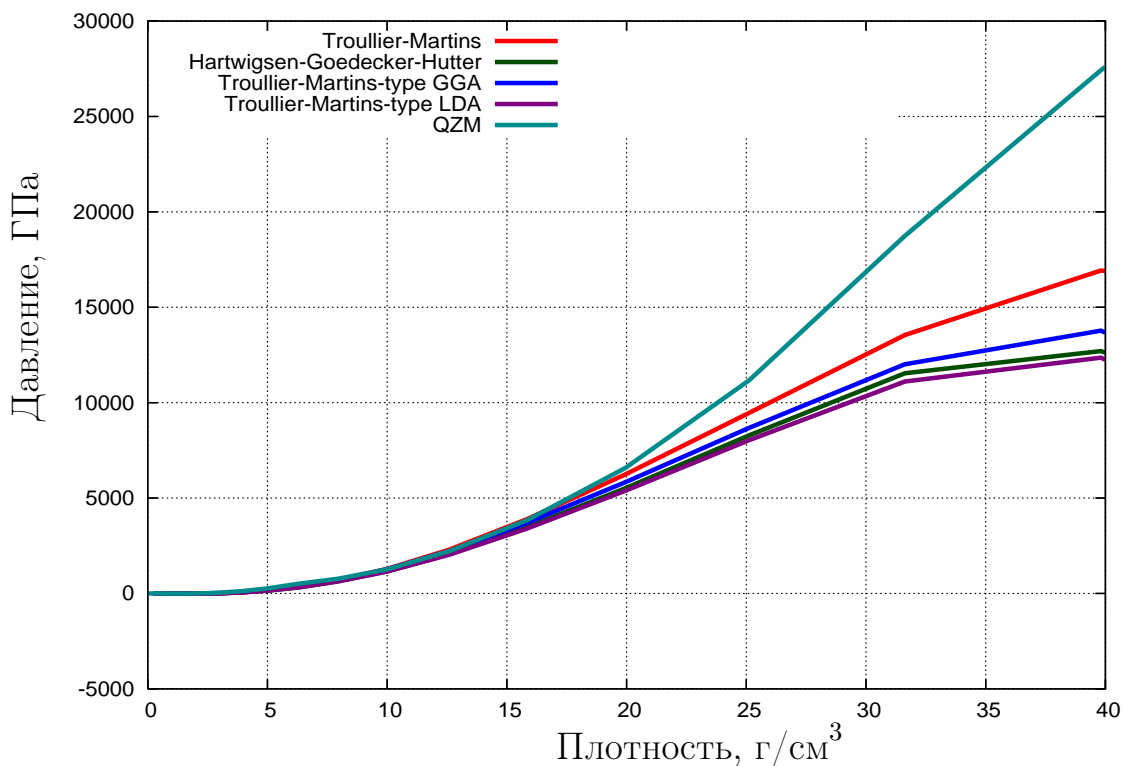


Рис. 4.1: Зависимость давления от плотности для алюминия при $T=0$.

позволяет получить наиболее точные значения нормальной плотности и модуля всестороннего сжатия, а также дает возможность произвести сшивку с квазизонной моделью при достаточно высоких плотностях.

Заключение

В работе построены холодные кривые алюминия, вольфрама и ксенона в кристаллическом состоянии с использованием программного пакета ABINIT и квазизонной модели. Также вычислены нормальная плотность, модуль всестороннего сжатия и теплота сублимации указанных веществ. Для получения зависимости давления и полной энергии в более широком диапазоне плотностей произведена сшивка полученных результатов с данными, рассчитанными в квазизонной модели. Проведен анализ влияния выбора псевдопотенциала на расчеты. Сравнение справочных и расчетных данных показывает, что при соответствующем выборе псевдопотенциала с использованием метода функционала электронной плотности, реализованном, в частности, в программном пакете ABINIT, можно получить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты.

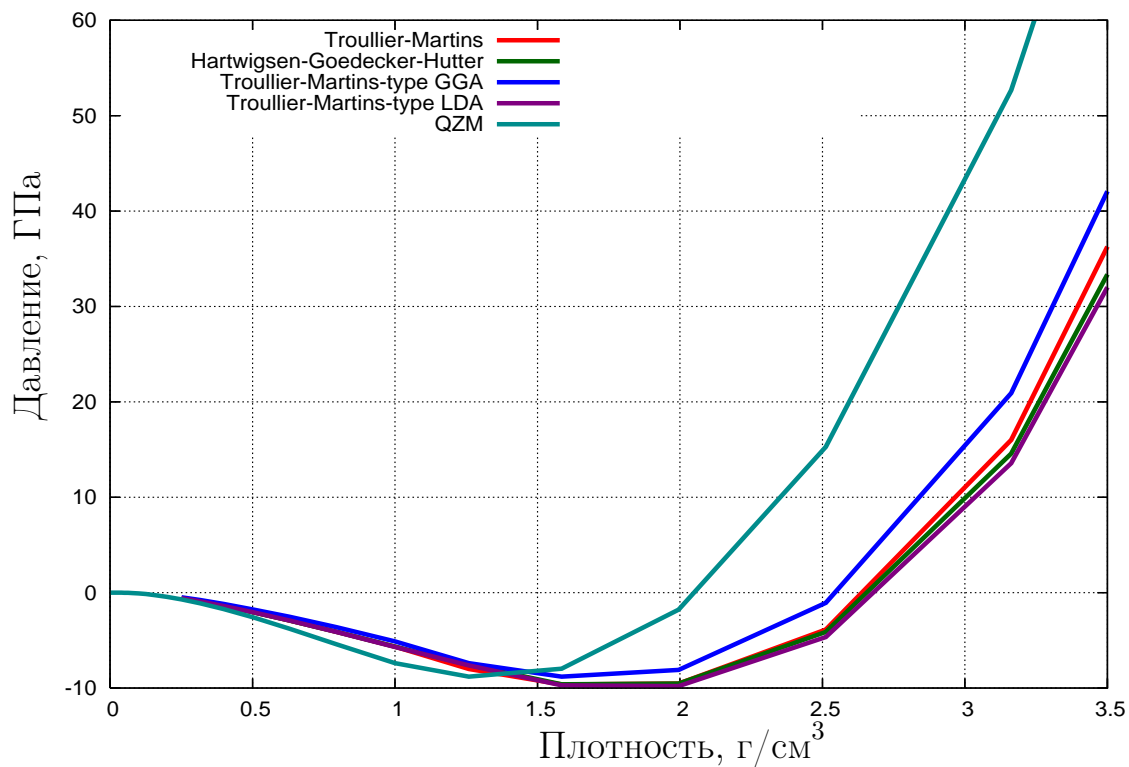


Рис. 4.2: Зависимость давления от плотности для алюминия при $T=0$ для области нормальных плотностей.

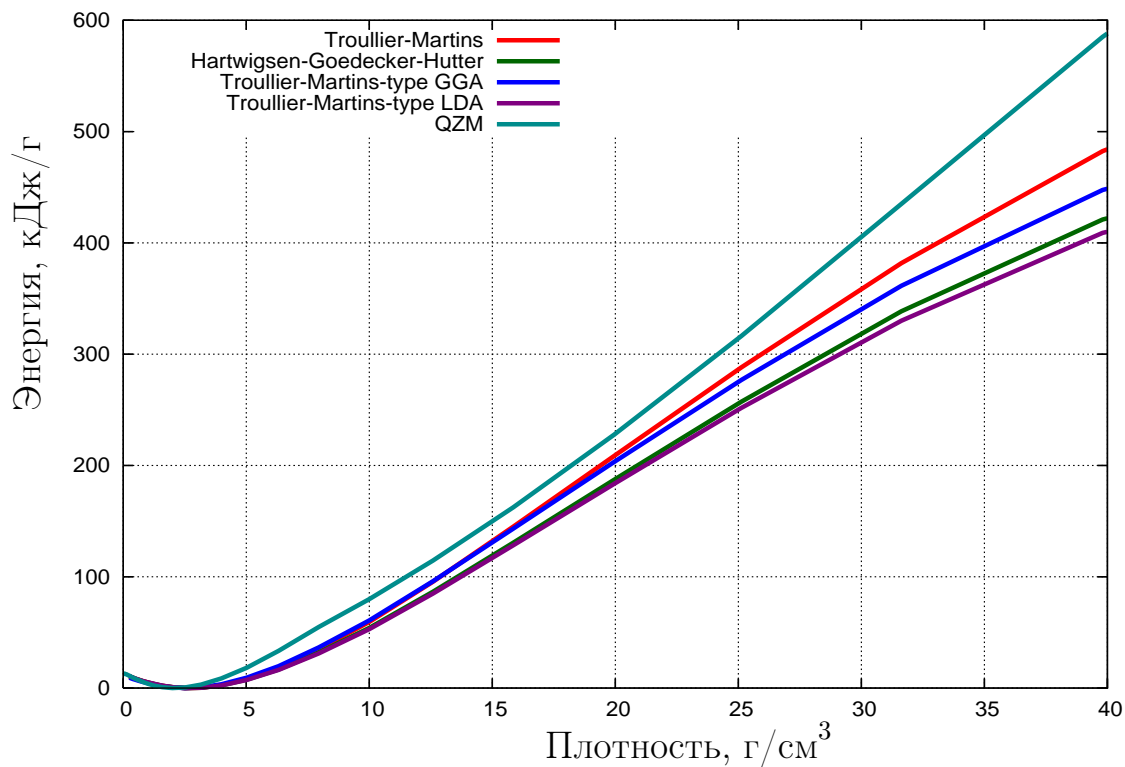


Рис. 4.3: Зависимость полной энергии от плотности для алюминия при $T=0$.

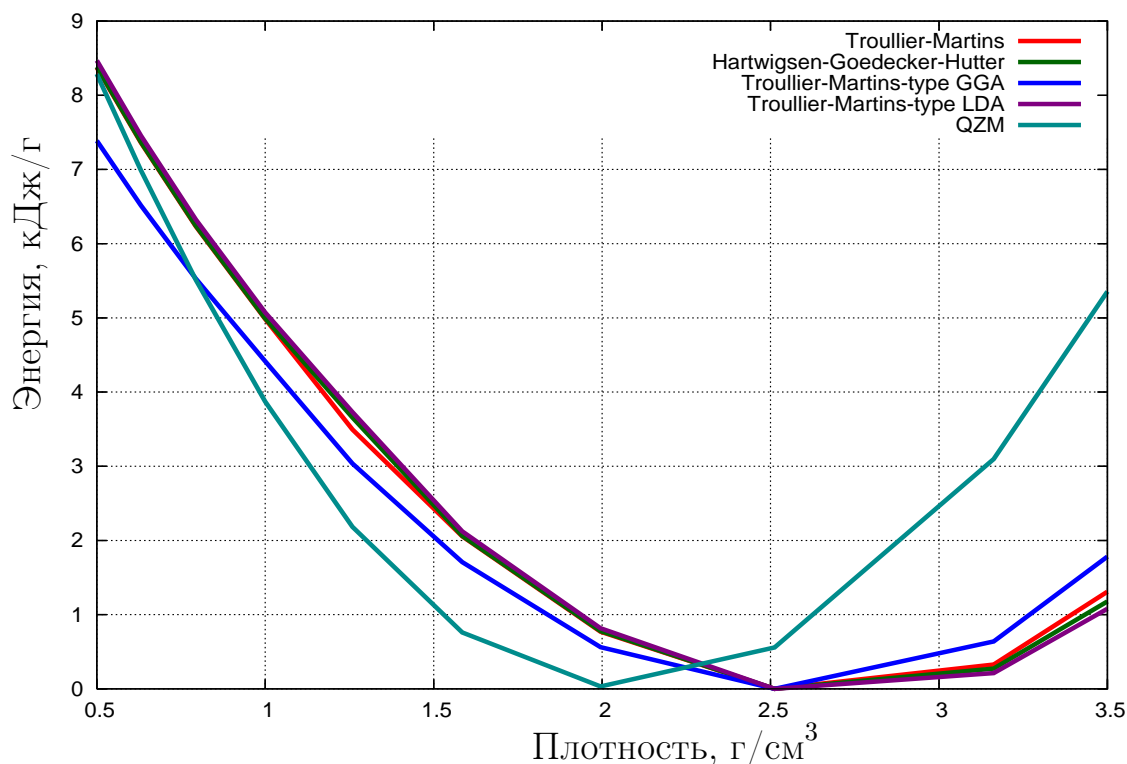


Рис. 4.4: Зависимость полной энергии от плотности для алюминия при $T=0$ для области нормальных плотностей.

Список литературы

- [1] *L. H. Thomas* Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542 (1926).
- [2] *E. Fermi* Rend. Ac. Lincei **6**, 602 (1927).
- [3] *В. А. Фок* Начала квантовой механики, 2 изд., М., (1976).
- [4] *Дж. Слэтер* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, пер. с англ., М., (1978).
- [5] *А. Ф. Никифоров, В. Г. Новиков, В. Б. Уваров* Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния, М., Физматлит (2000).
- [6] *Альтшулер Л.В.* Применение ударных волн в физике высоких давлений // УФН. - 1965. - Т. 85. - С. 197-258.
- [7] *Бушман А.В., Фортов В.Е.* Модели уравнения состояния вещества // УФН.-1983. - Т. 140. - С. 177- 232.
- [8] *M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos* Rev. Mod. Phys. **64**, 1045Ц1097 (1992).

- [9] <http://www.abinit.org>
- [10] *P. Hohenberg and W. Kohn* Phys. Rev. **136**, 864B (1964).
- [11] *W. Kohn and L. J. Sham* Phys. Rev. **140**, 1133A (1965).
- [12] *E. P. Wigner* Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
- [13] *L. Hedin and B. Lundqvist* J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [14] *J. P. Perdew and A. Zunger* Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [15] *N. W. Ashcroft and N. D. Mermin* Solid State Physics (Holt Saunders, Philadelphia), p. 113 (1976).
- [16] *D. J. Chadi and M. L. Cohen* Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [17] *J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen* J. Phys. C **6**, 1572 (1973).
- [18] *H. J. Monkhorst and J. D. Pack* Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [19] *R. A. Evarestov and V. P. Smirnov* Phys. Status Solidi **119**, 9 (1983).
- [20] *M. T. Yin and M. L. Cohen* Phys. Rev. B **26**, 5668 (1982b).
- [21] *N. Troullier, J. L. Martins* Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [22] *C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter* Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [23] *В. П. Загонов, В. Г. Новиков* Препринт ИПМ им.М.В.Келдыша РАН, N 58 (1997).
- [24] *И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов* Физические величины, М., Энергоатомиздат (1991).
- [25] *D. M. Ceperley* Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978);
- [26] *D. M. Ceperley, B. J. Alder* Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [27] *J. Perdew, Y. Wang* Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [28] *J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof* Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).