

ПЛАВЛЕНИЕ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. РАСЧЕТ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

С. В. Лепешкин^{a,b*}, М. В. Магницкая^c, Н. Л. Мацко^a, Е. Г. Максимов^a

^a Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^c Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 8 ноября 2011 г.

Плавление и динамика решетки натрия исследованы при давлениях до 1 Мбар и температурах до 1000 К методом квантовой молекулярной динамики, т. е. с полным учетом ангармонизма. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом и с расчетом *ab initio* в квазигармоническом приближении, выполненным нами ранее. Расчеты показывают, что ангармонические взаимодействия оказывают малое влияние на кривую плавления и фононные частоты в Na вплоть до температур вблизи плавления.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] в экспериментах на алмазных наковальнях при давлениях примерно до 140 ГПа было обнаружено необычное поведение кривой плавления $T_m(p)$ натрия. Кривая $T_m(p)$ проходит через ярко выраженный максимум в ОЦК-фазе ($T_{max} \sim 1000$ К при $p \sim 30$ ГПа) и затем, в более плотной ГЦК-фазе резко падает до комнатных температур. Минимальное значение T_m , зафиксированное при $p \sim 115$ ГПа вблизи структурного перехода из ГЦК-фазы в менее симметричную структуру *cI16*, составляет около 300 К, что ниже точки плавления Na при нормальном давлении (примерно 371 К). Ранее аномальное плавление в столь широком интервале давлений и температур не наблюдалось ни в одном веществе и лишь недавно появилось сообщение о сходном поведении кривой плавления лития [2]. Опубликованные вскоре после работы [1] расчеты плавления Na [3–5], выполненные методом квантовой молекулярной динамики, с разной степенью точности воспроизводят экспериментальные данные. Например, в работе [3] получен максимум на кривой плавления и значительное уменьшение T_m в области перехода

ГЦК \rightarrow *cI16*, при этом, как и в работе [4], основное внимание уделялось изучению локальной структуры жидкой фазы. В работе [5] исследовалось, в частности, смягчение упругих констант в твердой фазе, однако общее согласие полученных результатов с экспериментом оказалось неудовлетворительным, особенно при высоких давлениях. Следует отметить, что перечисленные работы не дают ясного представления о физических причинах столь аномального поведения кривой плавления Na.

Недавно мы опубликовали [6] результаты исследования плавления Na в ОЦК- и ГЦК-фазах, полученные на основе расчета динамики решетки методом линейного отклика *ab initio* в рамках теории функционала плотности (DFT) (описание метода см., например, в работе [7]). В рамках простого подхода, сочетающего DFT-расчеты (*ab initio*) фононных спектров с использованием эмпирического критерия Линдемана, было дано количественное описание немонотонной кривой плавления Na. Было показано, что поведение $T_m(p)$ хорошо объясняется изменением при сжатии фононного спектра твердой фазы без привлечения какой-либо информации о свойствах жидкой фазы. В частности, мы убедились, что наблюдаемое резкое понижение $T_m(p)$ в

*E-mail: lepehkin@lpi.ru, lsw322@mail.ru

ГЦК-структуре обусловлено смягчением при сжатии поперечной фононной моды и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.

Наши DFT-расчеты $T_m(p)$ натрия [6] были выполнены методом *ab initio* псевдопотенциала (AIPP), реализованном в программном комплексе Quantum Espresso [8], 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, т. е. ангармонические взаимодействия фононных мод друг с другом и многофононные процессы. Эти эффекты могут приводить к существенной температурной зависимости фононных частот из-за конечного времени жизни фононов. Эффекты ангармонизма возрастают при увеличении температуры и пропорциональны среднеквадратичной амплитуде колебаний атомов. Высокие (около 1000 К) температуры исследуемой системы, как и смягчение поперечных фононов в ГЦК-фазе Na при сжатии, в принципе, могут приводить к заметным ангармоническим эффектам. Поэтому, несмотря на хорошее согласие наших квазигармонических расчетов [6] с экспериментом, оставался невыясненным вопрос о влиянии ангармонических взаимодействий на фазовую диаграмму Na в области высоких давлений и температур.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для исследования влияния ангармонизма на термодинамические свойства натрия мы выполнили *ab initio* численное моделирование плавления Na при высоких давлениях с помощью квантовой молекулярной динамики, поскольку такой подход позволяет адекватно описывать свойства материалов при конечных температурах с полным учетом всех ангармонических эффектов. Результаты были частично представлены в краткой публикации [9]. Мы использовали метод молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера (BOMD) (см., например, [10]) в версии, реализованной в программном пакете CPMD [11]. В данном подходе движение атомов считается классическим и описывается обычными ньютоновскими уравнениями движения. Однако в отличие от стандартной молекулярной динамики с заданным априори феноменологическим потенциалом, в методе BOMD взаимодействие между атомами рассчитывается *ab initio* непосредственно в процессе моделирования. Для этого путем минимизации функционала

электронной плотности вычисляются энергия электронной подсистемы при произвольном расположении ионов, а также силы, действующие на ионы со стороны электронов. Данная процедура выполняется при каждом изменении положений ионов. Такой подход, в отличие от широко распространенного метода Кара–Парринелло, позволяет с хорошей точностью выполнять молекулярно-динамическое моделирование *ab initio* не только для диэлектриков, но и в случае металлов. Реализация данного подхода требует очень больших вычислительных ресурсов, что накладывает серьезные ограничения на время моделирования и на возможное число частиц в исследуемой системе.

Интегрирование уравнений Ньютона в системе из N частиц с периодическими граничными условиями выполнялось с помощью разностной схемы Верле [12], которая 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 их средних значений. 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 сверхъядейки, содержащие соответственно $4 \times 4 \times 4$ ($N = 128$ атомов) и $3 \times 3 \times 3$ (108 атомов) кубических элементарных ячеек. При расчете динамических корреляций, где необходима более высокая точность, для ГЦК-фазы использовалась сверхъядейка $4 \times 4 \times 4$ (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 $\Delta t/t_{min} \sim 0.01-0.1$. Тестовые вычисления показали, что интересующие нас статические и динамические характеристики не изменяются при уменьшении шага до 1 фс. При каждом объеме 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 *ab initio* 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 [11]. 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, а также вычисления в работе [3], 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 [13, 14] с временем релаксации около 0.1 пс.

3. РАСЧЕТ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ Na МЕТОДОМ VOMD

Наиболее обоснованными подходами к определению температуры плавления T_m являются двухфазное моделирование или же сравнение вычисленных свободных энергий твердой и жидкой фаз. Однако эти методы слишком затратны, поэтому мы определяли наступление плавления более простым способом — по началу линейного роста среднеквадратичного смещения атомов $\langle u^2(t) \rangle$ как функции времени моделирования t . Наши расчеты, как и имеющиеся в литературе данные, показывают, что такой способ определения момента плавления хорошо согласуется с эмпирическим критерием Линдемана, который мы использовали в работе [6].

В работе [6] среднеквадратичное отклонение атомов при заданной температуре T вычислялось по формуле

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}, \quad (1)$$

где $g(\omega)$ — плотность состояний фононов, получаемая из DFT-расчета. В методе молекулярной динамики $\langle u^2(t) \rangle$ определяется формулой

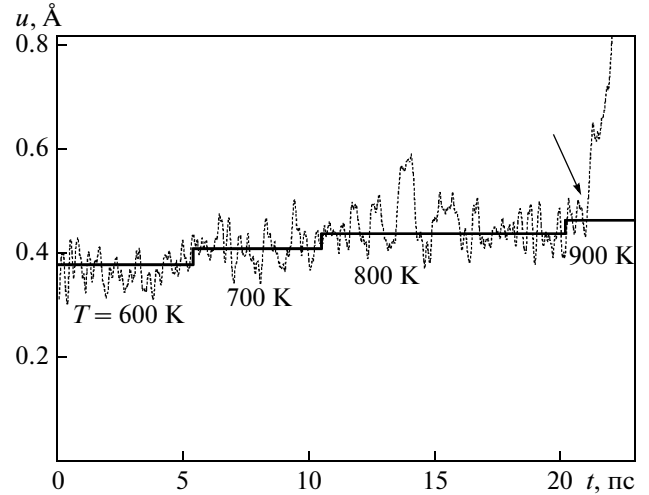


Рис. 1. Среднеквадратичное отклонение атомов $u(t)$ (пунктир) для ОЦК-натрия при $p = 64.5$ ГПа. Цифрами под графиком указаны температуры T . Сплошной линией представлены значения u , полученные нами в квазигармоническом расчете [6] при тех же температурах. Стрелкой отмечено начало возрастания $u(t)$ с увеличением времени моделирования, что отвечает возникновению диффузии в расплаве. Плавление системы происходит в интервале между 800 К и 900 К

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

где \mathbf{R}_n — положения ионов, N_t — число временных шагов. Поскольку здесь термодинамическое усреднение по ансамблю заменяется усреднением по дискретному времени (обозначено как $\langle \dots \rangle$), суммирование в формуле (2) выполняется по конфигурациям системы в разные моменты времени, т. е. вдоль траекторий частиц.

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. 1 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 (65 ГПа при $T = 300$ К [15]). Видно, что функция $u(t)$ в твердом состоянии, т. е. при $T \leq 800$ К, флуктуирует

вокруг некоторого среднего значения, близкого к величине u , полученной в квазигармоническом расчете [6] 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, мы получаем интервал температур ΔT , внутри которого происходит плавление. При моделировании температура повышалась, как правило, с шагом 100 К, т. е. T_m определялась с точностью до ± 50 К (выбор шага по T обсуждается ниже). Поведение $u(t)$ при других значениях объема выгладит аналогично как в ОЦК-, так и в ГЦК-фазе и также согласуется с результатами работы [6].

Для проверки согласованности нашего подхода использовался еще один критерий плавления [16], который будем называть по инициалам авторов критерием RMS. Согласно этому эмпирическому критерию, в жидкости отношение амплитуд первого минимума и первого максимума парной корреляционной функции $g(r_{1min})/g(r_{1max})$ должно быть выше порогового значения, равного 0.2 ± 0.02 . Парная корреляционная функция $g(\mathbf{r})$ вычислялась по формуле

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{n,n'} \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})] \right\rangle. \quad (3)$$

На рис. 2 представлены функции $g(r)$ при том же давлении $p = 64.5$ ГПа, что и на рис. 1. Сплошной линией показана функция $g(r)$ для ОЦК-натрия, штриховой — для расплава. Согласно критерию RMS, плавление происходит в интервале между 800 К и 900 К (см. рис. 2), 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.

Обсудим ширину интервала ΔT , в котором находится точка плавления. Тестовые расчеты показали, что при низких давлениях (примерно до 10 ГПа) можно уменьшить ΔT до 50 К, однако далее, в области максимума $T_m(p)$, в интервале $T_m \pm 25$ К наблюдается «задержанное» плавление. В качестве примера на рис. 3 представлена функция $u(t)$ для ОЦК-фазы вблизи максимума кривой плавления ($p = 27.5$ ГПа). Обозначения такие же, как на рис. 1. Видно, что при $T = 900$ К функция $u(t)$ резко возрастает, а затем стабильно флуктуирует вокруг некоторого среднего значения, существенно превышающего величину, отвечающую критерию Линдемана. Однако неограниченный рост $u(t)$ при $T = 900$ К,

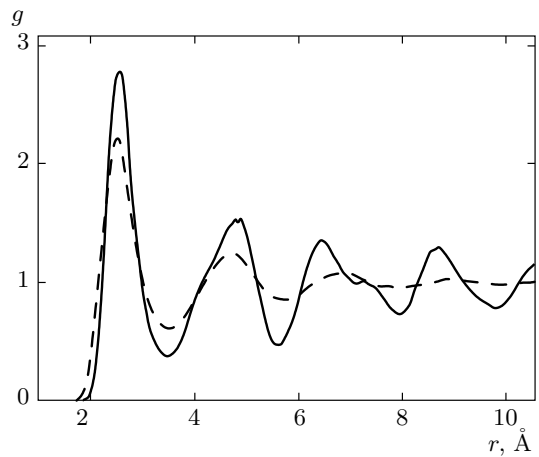


Рис. 2. Парная корреляционная функция $g(r)$ для ОЦК-фазы натрия (сплошная линия) и его расплава (штриховая линия) при том же давлении $p = 64.5$ ГПа, что и на рис. 1. Согласно критерию RMS, температура плавления T_m лежит в интервале от 800 К до 900 К, что согласуется с определением T_m по возникновению диффузии в расплаве на рис. 1

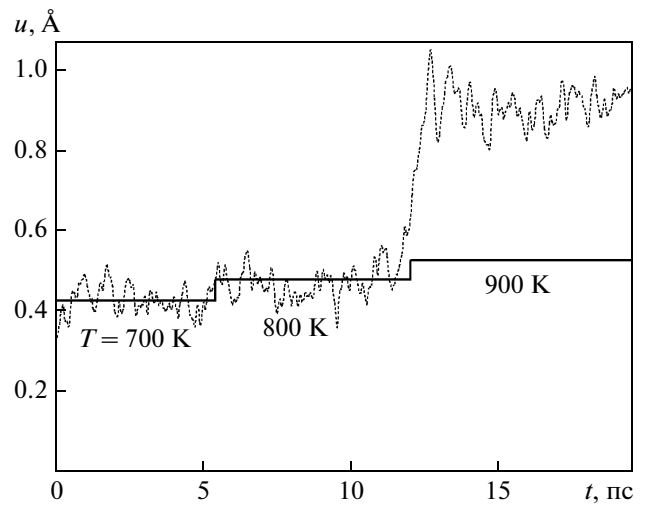


Рис. 3. Среднеквадратичное отклонение атомов u как функция времени моделирования t (пунктир) для ОЦК-фазы натрия в области максимума кривой плавления ($p = 27.5$ ГПа). Обозначения соответствуют рис. 1. Поведение $u(t)$ при $T = 900$ К отвечает метастабильному состоянию перегретого твердого тела

как должно быть в случае жидкости, также 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, [17]). Для ОЦК-натрия при $p = 27.5$ ГПа повышение заданной температуры на 50 К позволило получить стабильные твердое и жидкое состояния соответственно при 850 К и 950 К, при этом интервал ΔT остался по-прежнему равным 100 К.

Мы проверили возможность сужения интервала ΔT на примере системы из 1372 атомов аргона (ячейка $7 \times 7 \times 7$) с парным потенциалом типа Леннарда–Джонса. 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 (например, 108 атомов Ag, ячейка $3 \times 3 \times 3$) для этой системы получен примерно такой же результат, как и в случае моделирования натрия методом ВОМД: интервал ΔT составляет порядка нескольких десятков градусов, причем внутри интервала иногда наблюдается «задержанное» плавление, как и в системе из 108 атомов натрия (см. рис. 3). Классическое молекулярно-динамическое моделирование для Ag проводилось с помощью программы DL_POLY [18].

Отметим, что в расчете [3], выполненном методом ВОМД с помощью программы Quantum Espresso, интервал ΔT варьируется от $T = 50$ К при $p \leq 20$ ГПа до $T = 200$ К при $p > 90$ ГПа (см. рис. 1 в работе [3]). В работе [3] 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 работе [3] как оценка T_m сверху. Для надежного определения T_m авторам работы [3] пришлось при некоторых давлениях уменьшить шаг интегрирования не более 1 фс и увеличить время моделирования примерно до 30000 шагов, т. е. затраты вычислительных ресурсов в [3] оказались существенно больше, чем в нашем CPMD-расчете. При этом не вполне понятно, почему авторы [3] смогли 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.

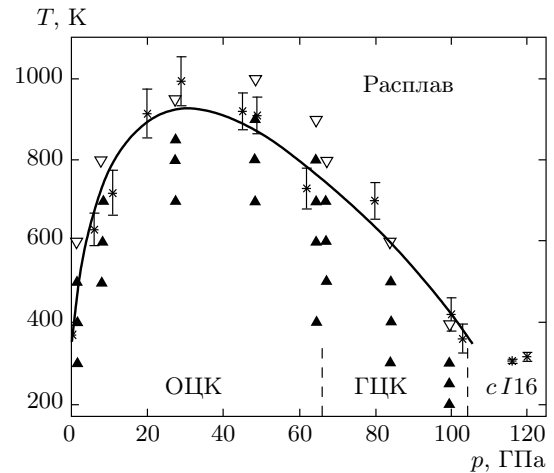


Рис. 4. Кривая плавления Na, вычисленная *ab initio* двумя методами. Сплошная линия — DFT-расчет в квазигармоническом приближении с использованием критерия Линдемана [6], треугольники — численное моделирование методом квантовой молекулярной динамики ВОМД. Темными и светлыми треугольниками обозначены соответственно твердое и жидкое состояния. Звездочки представлены экспериментальные данные [1] с указанием ошибки измерений. Вертикальными штриховыми линиями отмечены давления переходов ОЦК → ГЦК и ГЦК → *cI16* при комнатной температуре [15, 19]

На рис. 4 показаны результаты моделирования плавления Na методом ВОМД. Видно, что молекулярно-динамические расчеты с разумной точностью согласуются как с экспериментальными данными (звездочки), так и с квазигармоническим расчетом [6] 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, [20]).

4. 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, мы вычислили в нескольких точках (p, T) фазовой диаграммы динамический структурный фактор (ДСФ) и однофононный вклад в него [21]. Эта характеристика вещества измеряется, в частности, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов.

Формула (3) описывает статические корреляции в движении атомов в один и тот же момент времени. В общем случае динамические корреляции описываются пространственно-временной парной корреляционной функцией [22]

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n, n'} \delta \{ \mathbf{r} - [\mathbf{R}_n(0) - \mathbf{R}_{n'}(t)] \} \right\rangle, \quad (4)$$

которая определяет вероятность нахождения атома n в точке \mathbf{R}_n в момент времени $t = 0$ при условии, что атом n' находится в точке $\mathbf{R}_{n'}$ в момент t . Пространственное фурье-преобразование функции $G(\mathbf{r}, t)$ дает так называемую промежуточную функцию рассеяния

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \times \left\langle \sum_{n, n'} \exp [i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)] \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n'}(t)] \right\rangle. \quad (5)$$

Видно, что при $t = 0$ функция $F(\mathbf{q}, 0)$ — это просто статический структурный фактор $S(\mathbf{q})$. В используемом на практике алгоритме расчета функции $F(\mathbf{q}, t)$ проводится дополнительное усреднение по всем временным интервалам, чтобы компенсировать вычислительные погрешности, возникающие из-за конечного размера системы. Динамический структурный фактор вычисляется как временной фурье-образ функции $F(\mathbf{q}, t)$:

$$\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \times \left\langle \sum_{n, n'} \exp [i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)] \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n'}(t)] \right\rangle. \quad (6)$$

Вычисление однофононного вклада в ДСФ позволяет выделить наиболее характерные особенности $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ над фоном, обусловленным 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

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^{-2W}}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \times \sum_{n, n'} \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{n,0} - \mathbf{R}_{n',0})] \times \exp \langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(0) \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{n'}(t) \rangle, \quad (7)$$

где W — фактор Дебая–Уоллера:

$$2W = \langle |\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_n(0)|^2 \rangle. \quad (8)$$

В гармоническом приближении однофононный вклад можно записать в виде [21]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_{\lambda} \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q},\lambda}} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda})^2 \times [(1 + n_{\mathbf{q},\lambda})\delta(\omega + \omega_{\mathbf{q},\lambda}) + n_{\mathbf{q},\lambda}\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},\lambda})]. \quad (9)$$

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 $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},\lambda})$ становится равным нулю, 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 (9) следует, 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.

Расчет показал, что различия в положении особенностей функций $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ и $S(\mathbf{q}, \omega)$ 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 нас интересуют только положения пиков ДСФ, поэтому ниже приводятся результаты для однофононного вклада $S(\mathbf{q}, \omega)$.

На рис. 5а,б представлен однофононный ДСФ для ОЦК-натрия при $p = 64.5$ ГПа (перед переходом ОЦК \rightarrow 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 $[100]$ (ГН) зоны Бриллюэна равны $(1/4, 1/2, 3/4, 1)$ (в единицах $2\pi/a$). Функция $S(\mathbf{q}, \omega)$ для продольных и поперечных мод показана соответственно на рис. 5а и 5б. На рис. 5в изображены дисперсионные кривые $\omega(\mathbf{q})$ для ОЦК-фазы в направлении ГН, полученные в квазигармоническом расчете [6] при том же

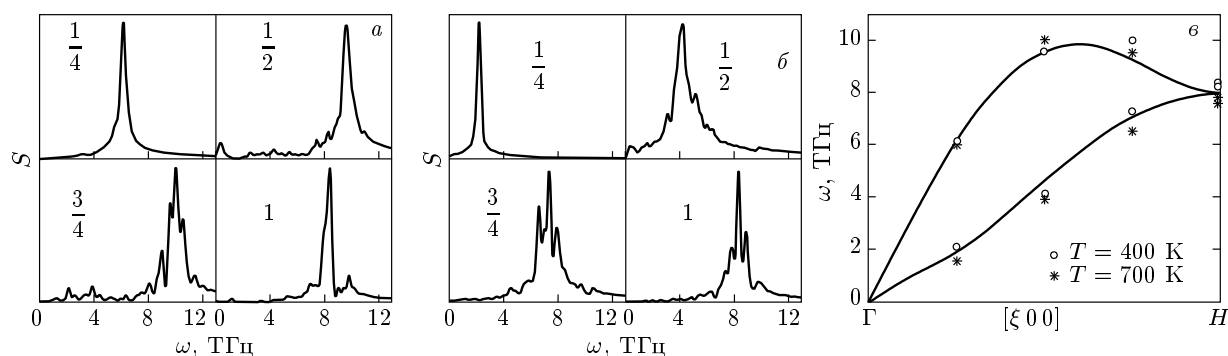


Рис. 5. *a, б*) Динамический структурный фактор для ОЦК-фазы натрия при $p = 64.5$ ГПа, $T = 400$ К. Показаны продольная (*a*) и поперечная (*б*) моды для $\mathbf{q} = (\xi 0 0)2\pi/a$, значения ξ указаны цифрами. *в*) Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, отвечающих пикам функции $S(\omega)$ на рис. *a* и *б* (точки), с квазигармоническим расчетом [6] (сплошная линия). Звездочками показаны $\omega(\mathbf{q})$, полученные из расчета ДСФ при $T = 700$ К

давлении. Показаны частоты $\omega(\mathbf{q})$, полученные методом BOMD как центры пиков ДСФ при двух значениях температуры. Несовпадение полученных из ДСФ частот продольной и поперечной мод в точке H (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 пиков 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. 6*a, б*. В случае ГЦК-фазы ячейка $4 \times 4 \times 4$ содержит 256 частиц, вследствие чего время счета значительно увеличивается. Представлена только поперечная мода $T1$ в направлении $[110]$ (ГК), которая наиболее сильно смягчается при сжатии. На рис. 6*a* показана функция $S(\omega)$ при $p = 67$ ГПа (после перехода ОЦК \rightarrow ГЦК) и $T = 500$ К ($T_m = 800$ К). Рисунок 6*б* отвечает давлению $p = 99.5$ ГПа (перед переходом ГЦК \rightarrow $cI16$) и $T = 250$ К ($T_m = 350$ К). На рис. 6*в* представлена та же поперечная мода $T1$ в направлении GK , вычисленная в работе [6] 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 фоновые дисперсионные кривые в Na невелик даже при температурах, близких к T_m . Отметим, что, несмот-

ря на ограниченные размеры системы, доступные для моделирования методом BOMD, точность вычисления ДСФ в Na в принципе достаточно для определения фоновых частот. Это означает, что использованный нами подход может дать адекватное описание динамики решетки при высоких температурах и в случае более сложных систем, где затруднительно или невозможно применение метода линейного отклика.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плавление натрия при высоких давлениях исследовано с помощью компьютерного моделирования методом *ab initio* молекулярной динамики (BOMD), без каких-либо априорных предположений о виде межчастичного взаимодействия. Такой подход позволяет описывать свойства материалов при конечных температурах с учетом всех ангармонических взаимодействий. Полученная кривая плавления $T_m(p)$ разумно согласуется с экспериментом и с расчетом *ab initio* в квазигармоническом приближении, выполненным нами ранее [6]. Это подтверждает вывод работы [6] о том, 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 $S(\mathbf{q}, \omega)$ Na в нескольких точках фазовой (p, T) -диаграммы. Фононные частоты $\omega(\mathbf{q})$, определенные из положений пиков функции $S(\mathbf{q}, \omega)$, хорошо согласуются с квазигармоническим расчетом [6]. Согласие двух подходов *ab initio* — квазигармонического расчета и моделирования методом BOMD — позволяет заключить, что ан-

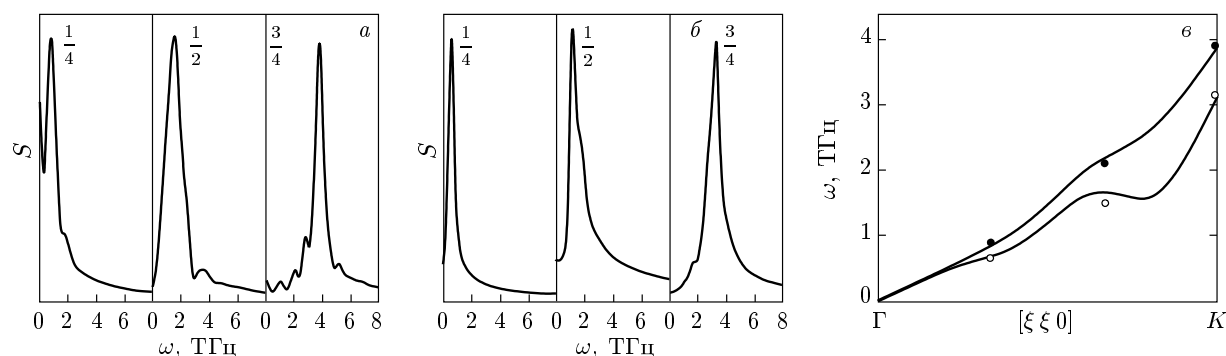


Рис. 6. *a, б*) Динамический структурный фактор для ГЦК-фазы натрия при $p = 67$ ГПа, $T = 500$ К (*a*) и при $p = 99.5$ ГПа, $T = 250$ К (*б*). Показана поперечная мода T1 для $\mathbf{q} = (\xi\xi 0)2\pi/a$, значения ξ указаны цифрами. *в*) Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, отвечающих пикам функции $S(\omega)$ на рис. *a, б*, с квазигармоническим расчетом [6] (сплошная линия) при тех же давлениях. Темные и светлые кружки — моделирование соответственно при $p = 67$ ГПа и $p = 99.5$ ГПа

гармонизм не оказывает существенного влияния на термодинамические свойства, на динамику решетки натрия вплоть до температур вблизи плавления.

Авторы выражают благодарность М. Парринелло за предоставление доступа к компьютерной программе CPMD, а также В. Н. Рыжову и Б. А. Клутому за полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН и ОФН РАН, Министерства образования и науки РФ, а также РФФИ (гранты №№ 10-02-00694, 11-02-00615). Численные расчеты проводились на вычислительной технике Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 185502 (2005).
2. C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva et al., *Nature Phys.* **7**, 211 (2011).
3. J.-Y. Raty, E. Schwegler, and S. A. Bonev, *Nature* **449**, 448 (2007).
4. E. R. Hernandez and J. Iniguez, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 055501 (2007).
5. L. Koči, R. Ahuja, L. Vitos et al., *Phys. Rev. B* **77**, 132101 (2008).
6. С. В. Лепешкин, М. В. Магницкая, Е. Г. Максимов, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 688 (2009).
7. С. Ю. Саврасов, Е. Г. Максимов, *УФН* **165**, 773 (1995).
8. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso et al., <http://www.quantum-espresso.org/>.
9. Е. Г. Максимов, С. В. Лепешкин, М. В. Магницкая, *Кристаллография* **56**, 725 (2011).
10. D. Marx and J. Hutter, *Ab initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*, in: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, ed. by J. Groten-dorst, 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/>.
11. <http://www.cpmd.org/> v3.13 @ IBM Corp (1990–2008) and MPI Stuttgart (1995–2001).
12. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
13. S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
14. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1984).
15. M. Hanfland, I. Loa, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **65**, 184109 (2002).
16. H. J. Raveché, R. D. Mountain, and W. B. Streeet, *J. Chem. Phys.* **61**, 1970 (1974).
17. M. P. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
18. W. Smith and I. T. Todorov, *The DL-POLY 3.0 User Manual*, United Kingdom: Daresbury Laboratory (2006); <http://www.ccp5.ac.uk/DL-POLY/>.
19. K. Syassen, in *High-Pressure Phenomena*, ed. by R. J. Hemley, G. Chiarotti, M. Bernasconi, and L. Ulivi, IOS Press, Amsterdam (2002), p. 251.
20. A. M. Bratkovsky, V. G. Vaks, and A. V. Trefilov, *Phys. Lett. A* **103**, 75 (1984).
21. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979).
22. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).