

**ДИОКСИД КРЕМНИЯ В ОБЛАСТИ ТЁПЛОГО
ПЛОТНОГО ВЕЩЕСТВА:
АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ
МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ**

А.А. РЫКУНОВ

Российский Федеральный Ядерный Центр - ВНИИ технической физики
им. академ. Е.И. Забабахина

Преимущества метода DFT+ПП

1. Электроны рассматриваются как квантовые частицы, что позволяет оценивать вклад обменных и корреляционных слагаемых в энергию;
2. Подход, хоть и с некоторыми оговорками, можно назвать первопринципным, поскольку в качестве входных параметров необходимо иметь лишь информацию о стехиометрии системы;
3. По сравнению с другими первопринципными подходами, является относительно «дешёвым» в плане вычислительных требований (системы могут содержать до нескольких сотен атомов);
4. В рамках борн-оппенгеймеровской квантовой молекулярной динамики возможен анализ эволюции исследуемой системы во времени при конечных давлениях и температурах.

Ограничения подхода DFT+ПП

I. Обусловленные ПП:

- Невозможность произвольного увеличения давления;
- Невозможность произвольного повышения температуры.

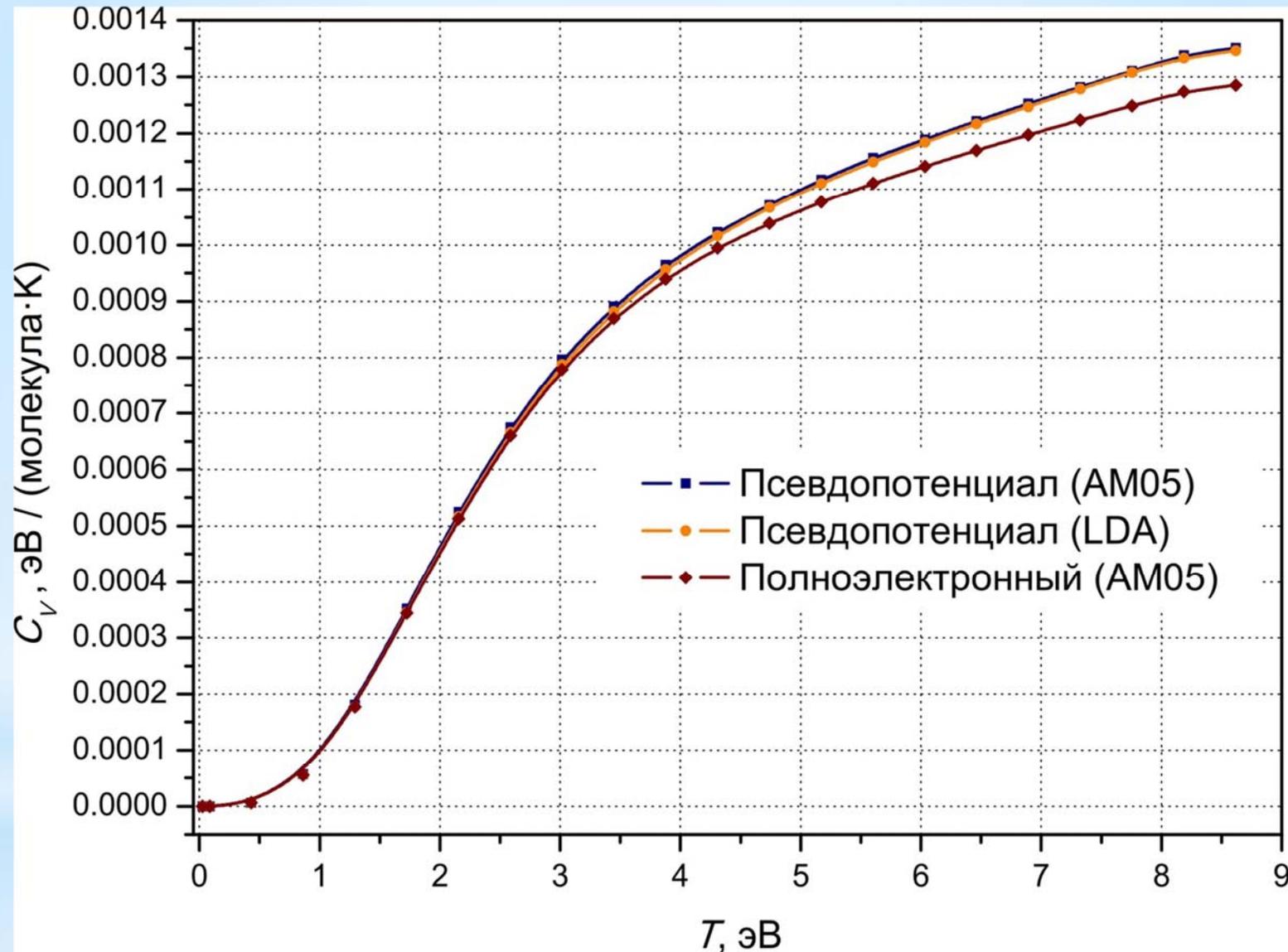
II. Обусловленные DFT:

- Выбор формы обменно-корреляционного функционала (ОКФ);
- Энергия обрезания плоских волн (конечность базисного набора).

III. Обусловленные методом молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера:

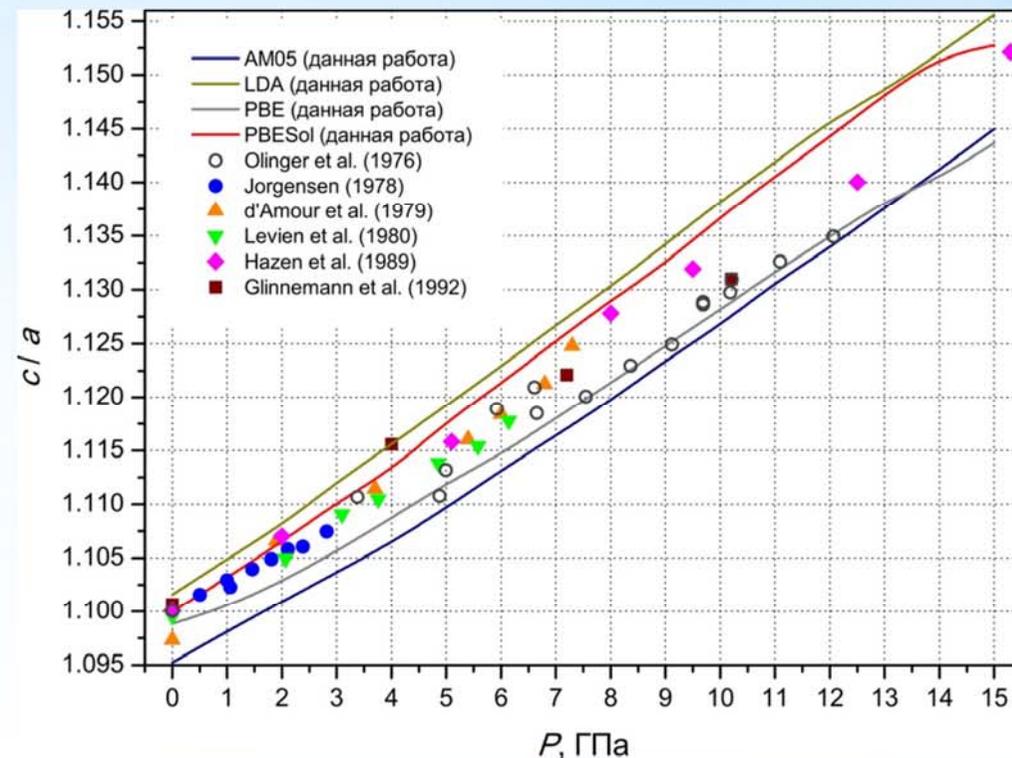
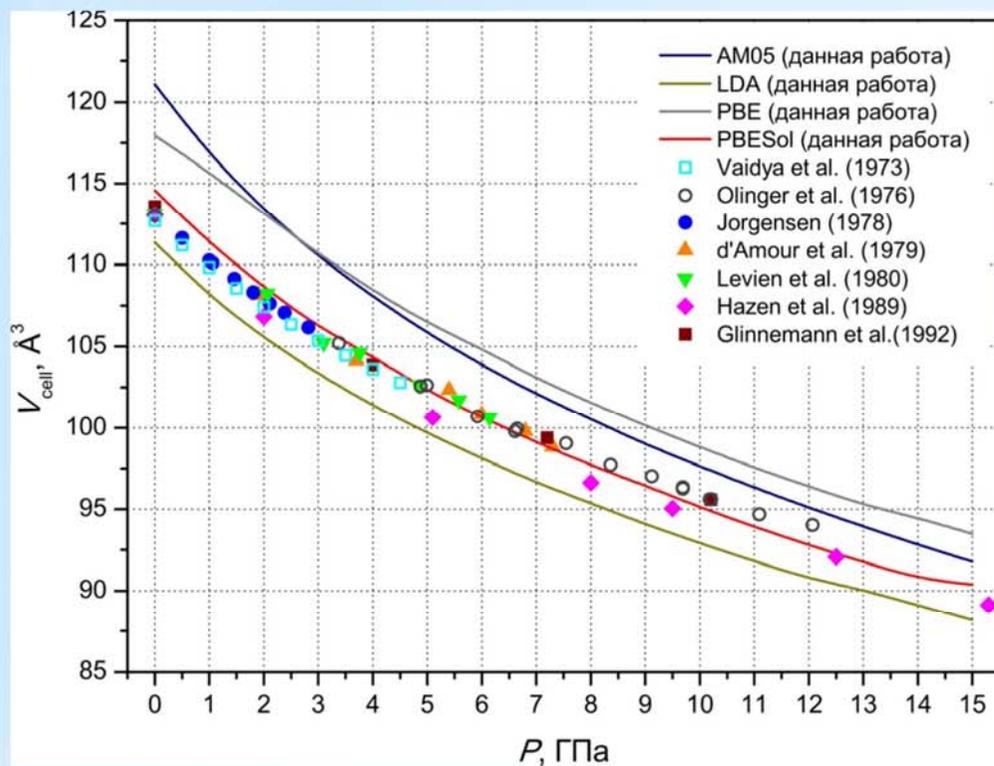
- Рассмотрение движения ядер как классических частиц;
- Значительное уменьшение временного шага с ростом температуры.

Электронная теплоёмкость как критерий границ применимости псевдопотенциала по температуре



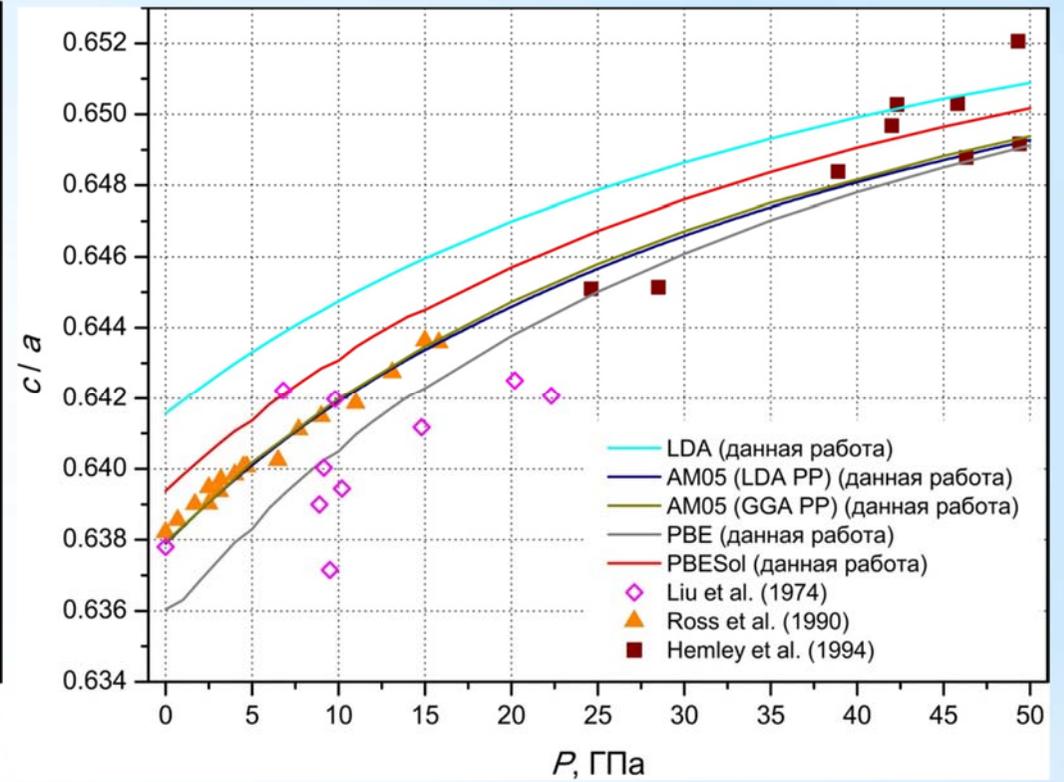
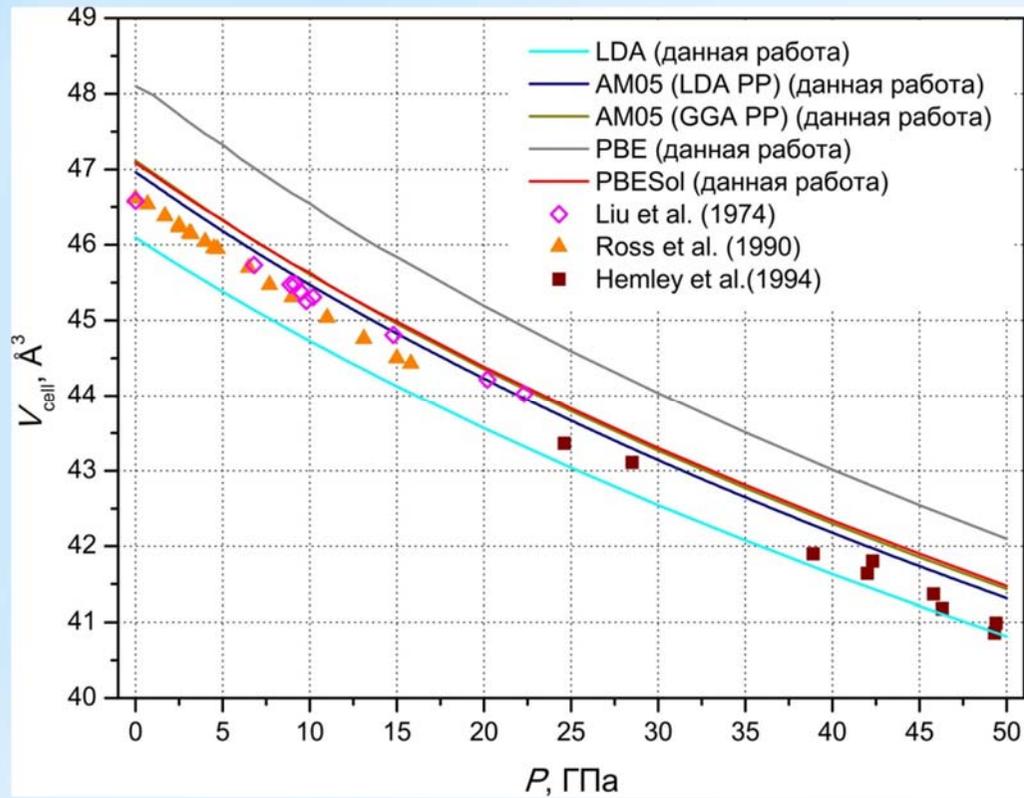
С ростом температуры начинает сказываться вклад внутренних электронов в теплоёмкость, что проявляется в отклонении кривых $C_V(T)$, построенных в псевдопотенциальном приближении от полноэлектронного расчёта

Изотерма $T = 0$: α -кварц



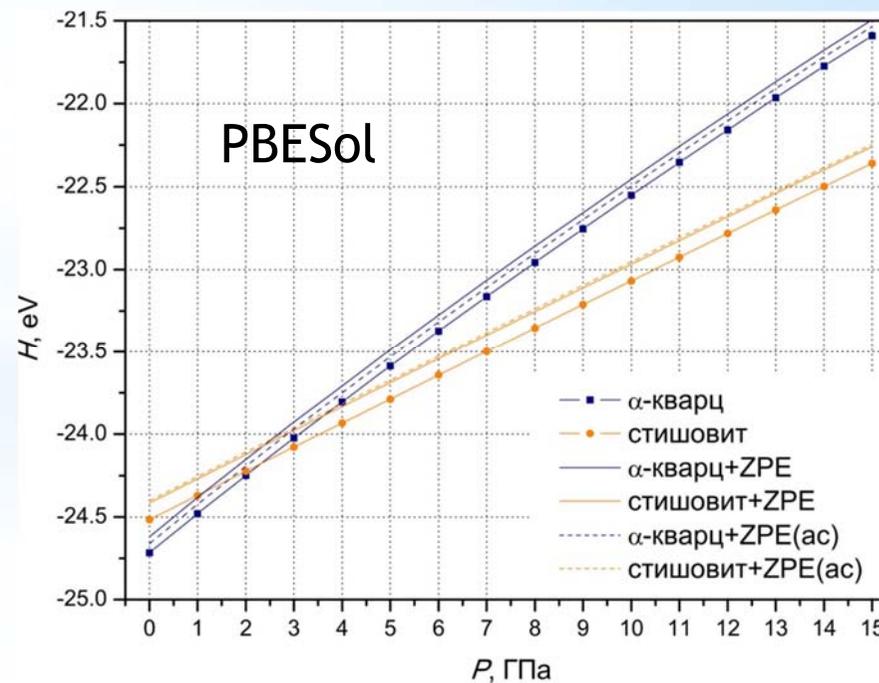
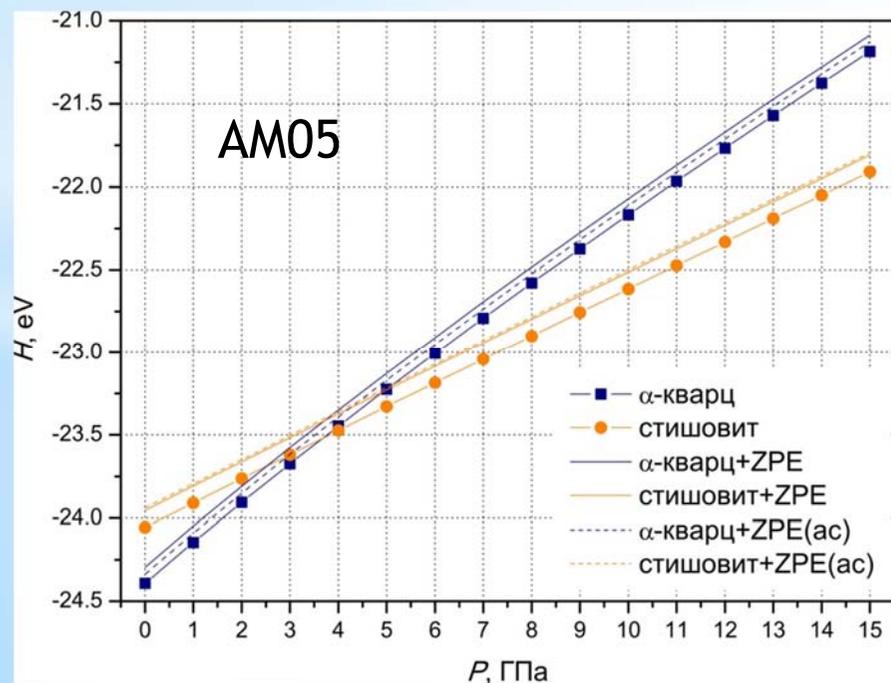
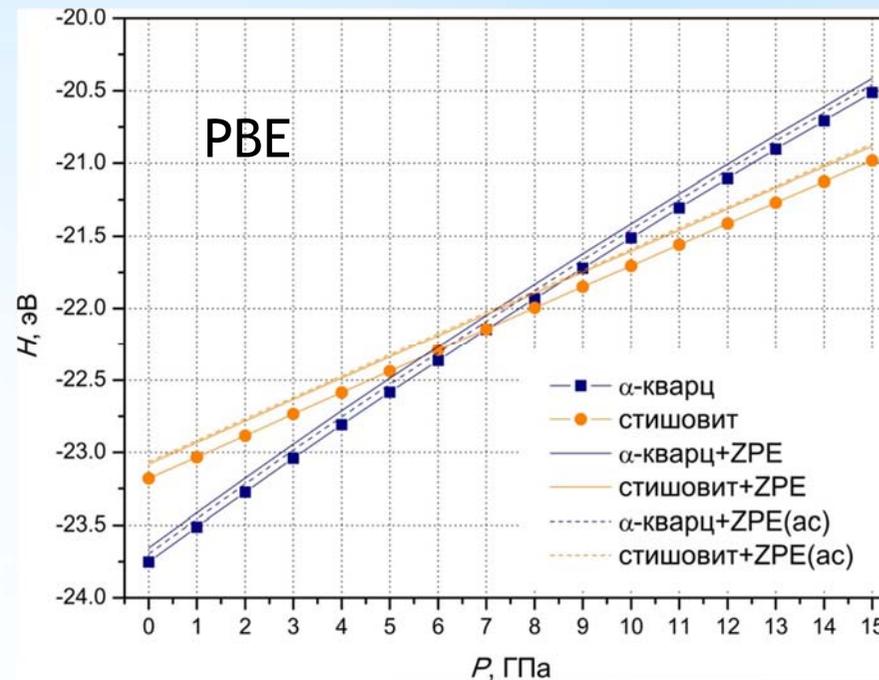
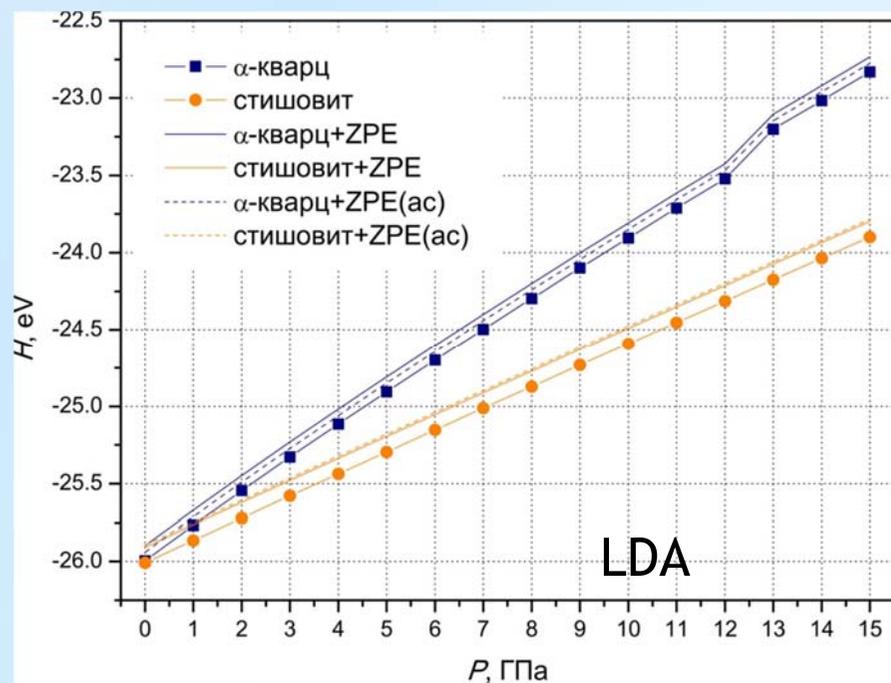
Эксперимент	B , ГПа	B'	Расчёт	B , ГПа	B'
Vaidya et al. [1]	34.7 ± 0.1	7.66 ± 0.10	AM05	26.2 ± 0.4	5.26 ± 0.14
Olinger et al. [2]	38.0 ± 2.3	5.80 ± 0.82	LDA	32.4 ± 0.7	5.95 ± 0.26
Jorgensen [3]	36.4 ± 0.4	6.49 ± 0.40	PBE	39.5 ± 1.5	4.12 ± 0.35
d'Amour et al. [4]	37.5 ± 10.3	5.55 ± 4.81	PBESol	32.7 ± 1.5	5.34 ± 0.47
Levien et al. [5]	37.7 ± 8.2	5.86 ± 4.56	LDA [8,9]	38.1	3.90
Hazen et al. [6]	32.0 ± 4.7	6.09 ± 1.64			
Glinnemann et al. [7]	34.8 ± 10.1	6.27 ± 4.23			

Изотерма $T = 0$: стишовит



Эксперимент	V , ГПа	V'	Расчёт	V , ГПа	V'
Liu et al. [10]	343.1 ± 24.2	4.86 ± 3.11	LDA	310.7 ± 0.6	4.59 ± 0.04
Ross et al. [11]	312.2 ± 8.5	1.82 ± 1.29	AM05 (LDA PP)	287.7 ± 0.5	4.75 ± 0.04
Hemley et al. [12]	327.0 ± 43.4	2.50 ± 1.97	AM05 (GGA PP)	286.8 ± 1.4	4.76 ± 0.09
Sato [13]	298.7 ± 10.0	0.60 ± 2.21	PBE	281.0 ± 0.6	4.30 ± 0.17
			PBESol	294.8 ± 1.1	4.59 ± 0.08

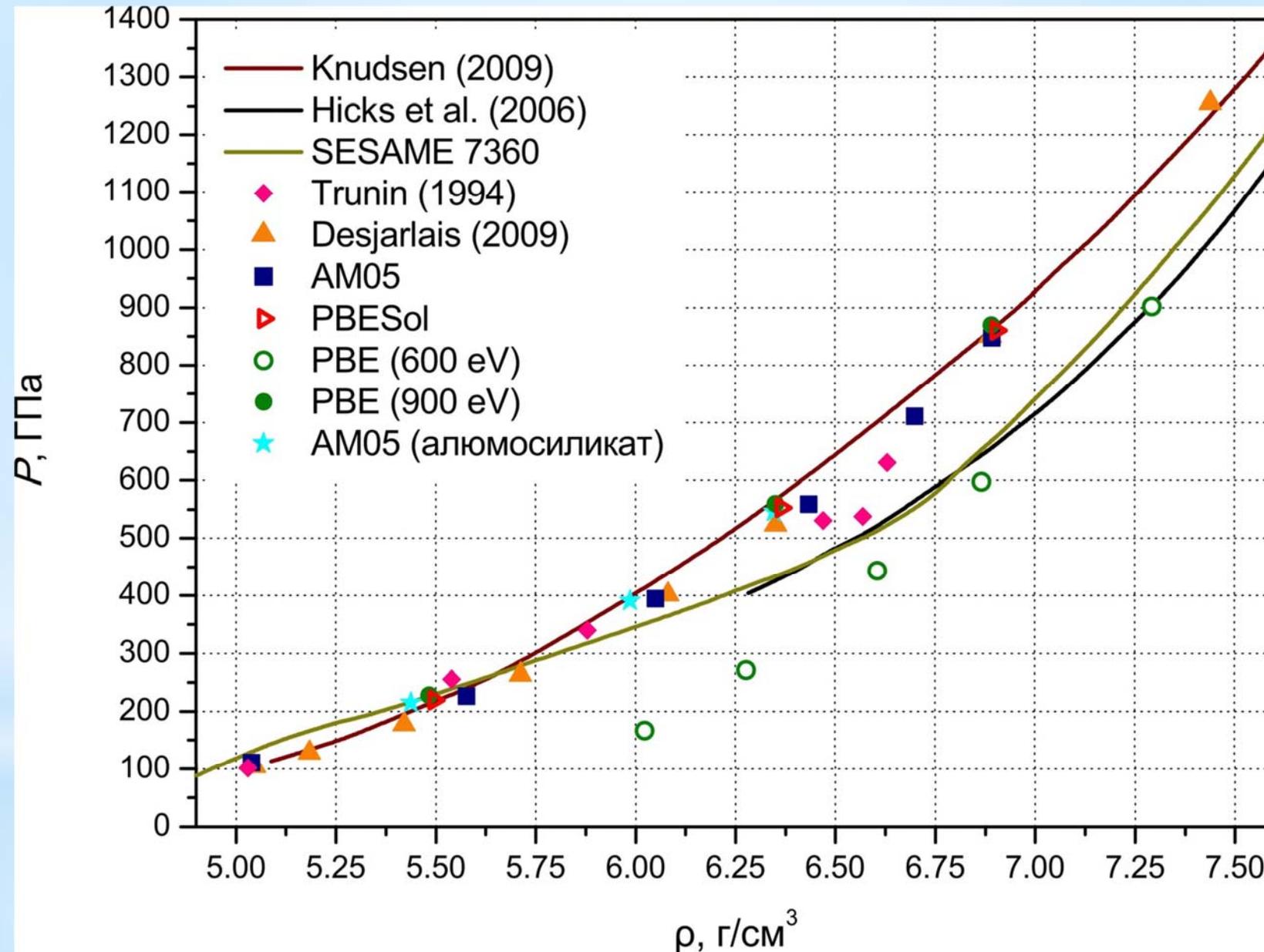
Фазовый переход α -кварц \rightarrow стишовит



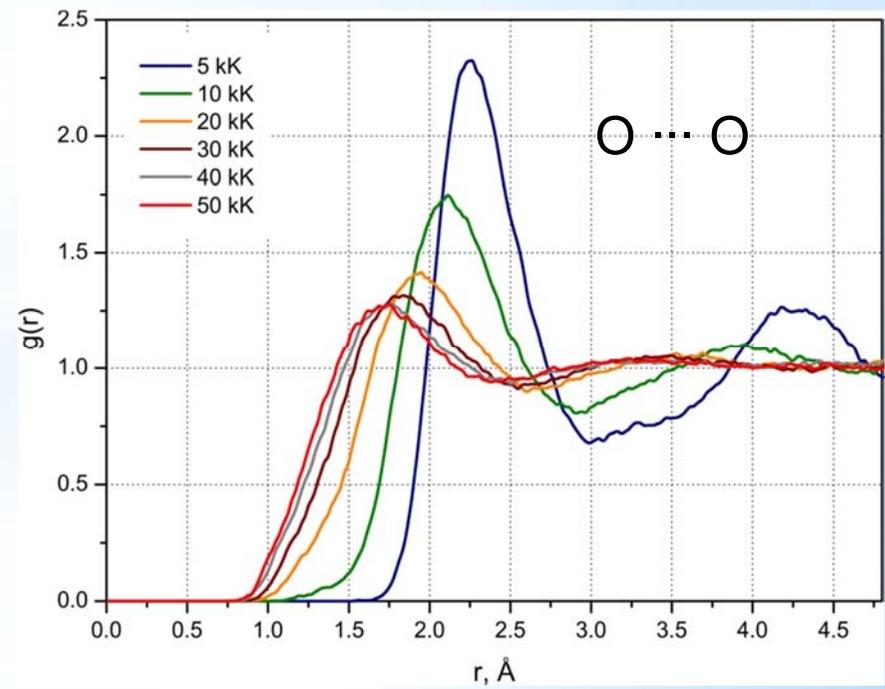
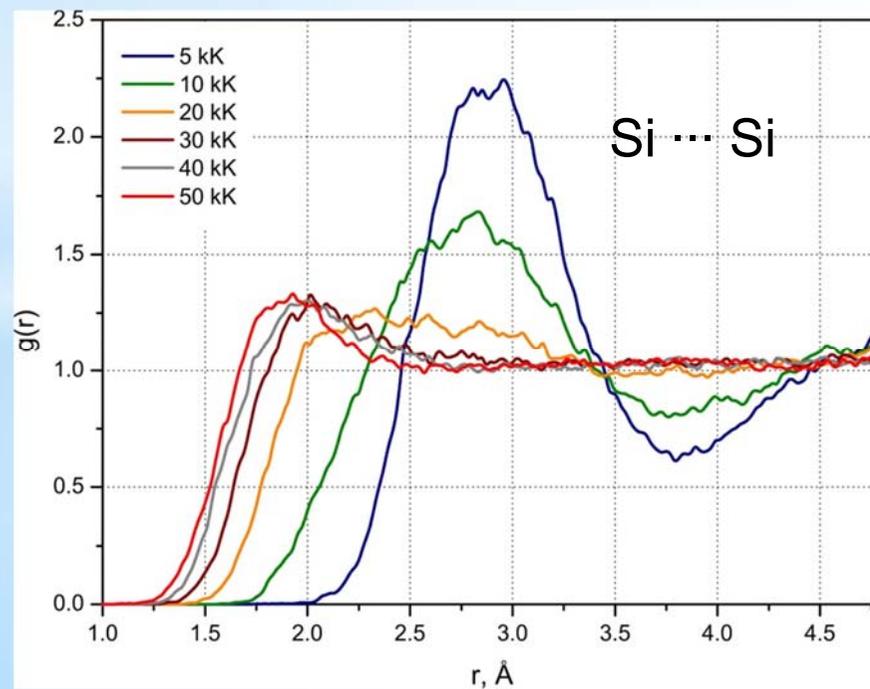
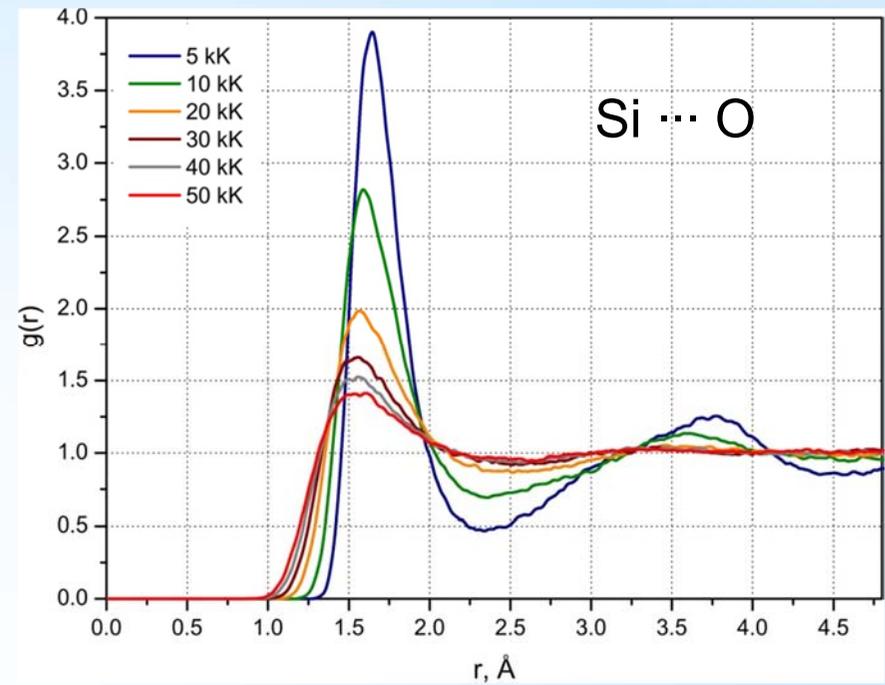
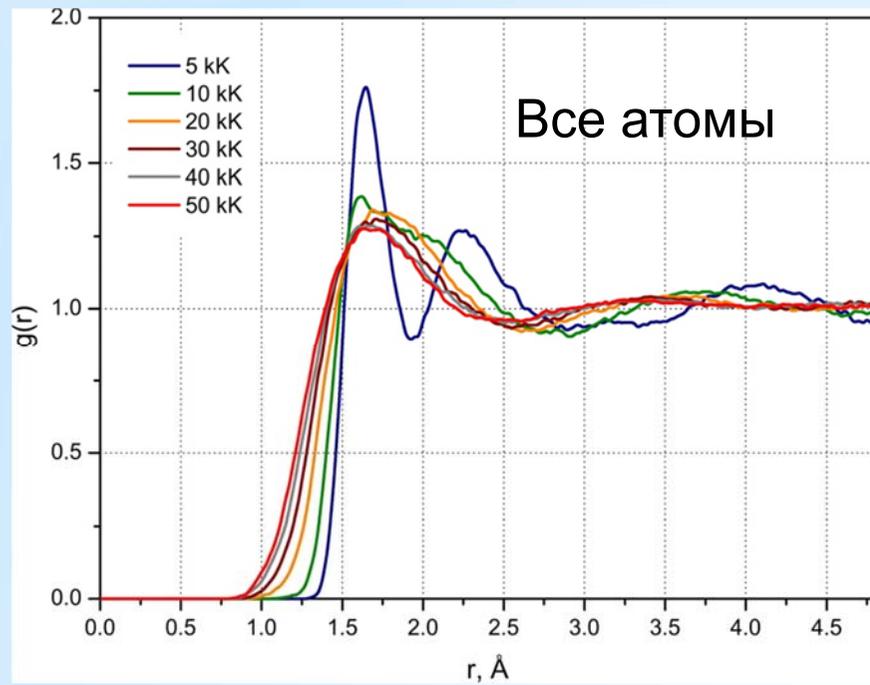
Молекулярно-динамическое моделирование

- Для моделирования использовались системы, содержащие 72 атома (24 молекулы) SiO_2 . Тестовые расчёты с ячейкой большего размера (216 атомов) не выявили заметных расхождений в получаемых значениях давления и внутренней энергии;
- Энергия отсечки для базиса плоских волн составляла 900 eV. Также была проведена серия расчётов с $E_{\text{cut}} = 600$ eV;
- Дискретизация обратного пространства ограничивалась Γ -точкой (были проведены тесты на сетке $2 \times 2 \times 2$);
- Временной шаг варьировался в зависимости от температуры, но не превышал 1 фс;
- Обменно-корреляционная часть энергии была представлена функционалами PBE, AM05 и PBEsol;
- В качестве модельной смеси, на примере которой проводилась оценка влияния стехиометрического состава на вид ударной адиабаты, был выбран алюмосиликат $(\text{SiO}_2)_{0.81}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.19}$ с плотностью, соответствующей SiO_2 при нормальных условиях.
- Диапазон температур: 300 – 63000 К, плотностей: 1.585 – 7.943 г/см³. Опорной структурой для построения ударной адиабаты являлись аморфизованные кристаллы, полученные путём охлаждения расплавов и уравновешенные при $T = 300$ К.

Основная ударная адиабата α -кварца



Радиальные функции распределения



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Vaidya, S.N., Bailey, S., Pasternack, T., Kennedy G.C. // J. Geophys. Res. – 1973. – V. 78. – Pp. 6893-6898.
2. Olinger, B., Halleck, P.M. // J. Geophys. Res. – 1976. – V. 81. – Pp. 5711-5714.
3. Jorgensen, J.D. // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – Pp. 5473-5478.
4. d'Amour, H., Denner, W., Schulz, H. // Acta Cryst. B. – 1979. – V. 35. – Pp. 550-555.
5. Levien, L., Prewitt, C.T., Weidner, D.J. // Am. Miner. – 1980. – V. 65. – Pp. 920-930.
6. Hazen, R.M., Finger, L.W., Hemley, R.J., Mao, H.K. // Solid State Commun. – 1989. – V. 72. – Pp. 507-511.
7. Glinnemann, J., King Jr., H.E., Schulz, H. et al. // Z. Kristallogr. – 1992. – V. 198. – Pp. 177-212.
8. Keskar, N.R., Chelikowsky, J.R. // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – Pp. 1-13.
9. Chelikowsky, J.R., Binggeli, N., Keskar, N.R. // J. Alloys Comp. – 1993. – V. 197. – Pp. 137-144.
10. Knudsen, M.D., Desjarlais, M.P. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103. – P. 225501.
11. Knudswan, M.D., Desjarlais, M.P. // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88. – P. 184107.
12. Трунин Р.Ф. // УФН. – 1994. – Т. 164. – С. 1215-1237.
13. Hicks, D.G., Boehly, T.R., Eggert, J.H. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – P. 025502.
14. Hicks, D.G., Boehly, T.R., Celliers, P.M. et al. // Phys. Plasmas. – 2005. – V.12. – P. 082702.
15. Laudernet, Y., Clerouin, J., Mazevet S. // Phys. Rev. B – 2004. – V. 70. – P. 165108.

Спасибо за внимание!