



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Термодинамические свойства оксида алюминия по данным расчётов методами теории функционала плотности

19-23 мая 2025 г.

XVII Международная конференция
«Забабахинские научные чтения»

Рыкунов Алексей Александрович



В численном моделировании физических экспериментов при экстремальных условиях необходимо располагать надёжными термодинамическими данными для простых веществ и их смесей. Совокупность этих данных для различных фаз составляют уравнение состояния (УРС).

Различные области фазовой диаграммы не вполне равноценны с точки зрения сложности теоретических расчётов термодинамических свойств. Наибольшие затруднения возникают в области тёплого плотного вещества (WDM), которому соответствует диапазон температур $T \sim 1 \div 10$ эВ и относительных плотностей $\rho / \rho_0 \sim 1 \div 10$.

Для расчётов УРС в области WDM на данный момент широко используется метод **квантовой молекулярной динамики (КМД)** [1].



Одной из проблем метода КМД является высокая точность лишь до температур порядка энергии Ферми (несколько эВ) при плотностях, близких к нормальным, из-за резкого увеличения числа зон, которые необходимо явно учитывать с ростом температуры.

Из-за этого при создании УРС невозможно пересечься с данными, полученными по менее теоретически строгим, но более вычислительно эффективным приближениям, например, модели среднего атома Либермана, реализованной в программе RESEOS [2].

Область «сшивки» является чисто математической конструкцией, и участок фазовой диаграммы в диапазоне температур порядка $\sim 10 \div 100$ эВ при относительных плотностях $\sim 0.1 \div 10$ остаётся слабо исследованным. Кроме того, калибровка модели среднего атома, а именно выбор конкретной формы для ионной компоненты становится не вполне однозначной.



Для решения указанной проблемы в настоящее время активно развивается метод **псевдоатомной молекулярной динамики** (ПАМД) [3]. К сожалению, метод ПАМД не является вариационным для обобщённой задачи поиска собственных значений при конечных температурах, что ограничивает его физическую точность.

Альтернативой является использование **обобщённого метода квантовой молекулярной динамики** (ОКМД) [4, 5]. Этот подход позволяет проводить расчёты при значительно более высоких по сравнению с методом КМД температурах при сопоставимых вычислительных затратах и переходит в «обычный» метод КМД в пределе низких температур.

3. Equation of state modeling with pseudoatom molecular dynamics / A.A. Ovechkin, P.A. Loboda, A.L. Falkov, P.A. Sapozhnikov // Phys. Rev. E – 2021. – V. 103. – P. 053206.

4. Extended application of Kohn-Sham first-principles molecular dynamics method with plane wave approximation at high energy – From cold materials to hot dense plasmas / Sh. Zhang, H. Wang, W. Kang et al // Phys. Plasmas – 2016. – V. 23. – P. 042707.

5. Extended first-principles molecular dynamics model for high temperature simulations in the Abinit code: Application to warm dense aluminum / A. Blanchet, J. Cl  rouin, M. Torrent, F. Soubiran // Comp. Phys. Commun. – 2022. – V. 271. – P. 108215.



В методе **КМД** быстро движущиеся электроны рассматриваются как квантовые частицы, а ионы – как классические. Для первых решаются одноэлектронные уравнения, предложенные Коном и Шэмом, тогда как для вторых – уравнения движения Ньютона, в которых сила определяется по теореме Гельмана-Фейнмана, обобщённой на случай конечных температур. Время расчёта по КМД пропорционально N^3 (N – число зон), поэтому выше T_F проведение массовых расчётов нецелесообразно (или недостаточно точно).

В основе метода **ОКМД** лежит тот факт, что высокоэнергетические зоны сходны с плоскими волнами, и плотность электронных состояний системы при высоких температурах близка к плотности состояний ферми-газа с некоторым сдвигом по энергии U_0 , подлежащим определению, то есть рассматривается комбинация дискретных уровней при низких энергиях и континуума при высоких энергиях



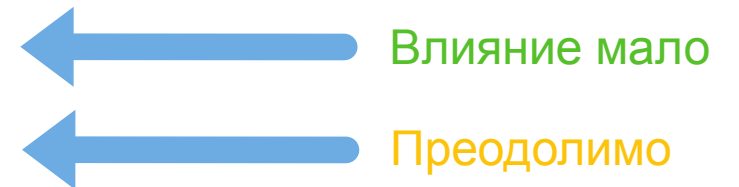
I. «Наследие» метода КМД

1. Форма обменно-корреляционного функционала.
2. Выбор параметров псевдопотенциала
3. Шаг движения ионов, их число в ячейке, термостат.
4. Число зон



II. Собственные ограничения метода ОКМД

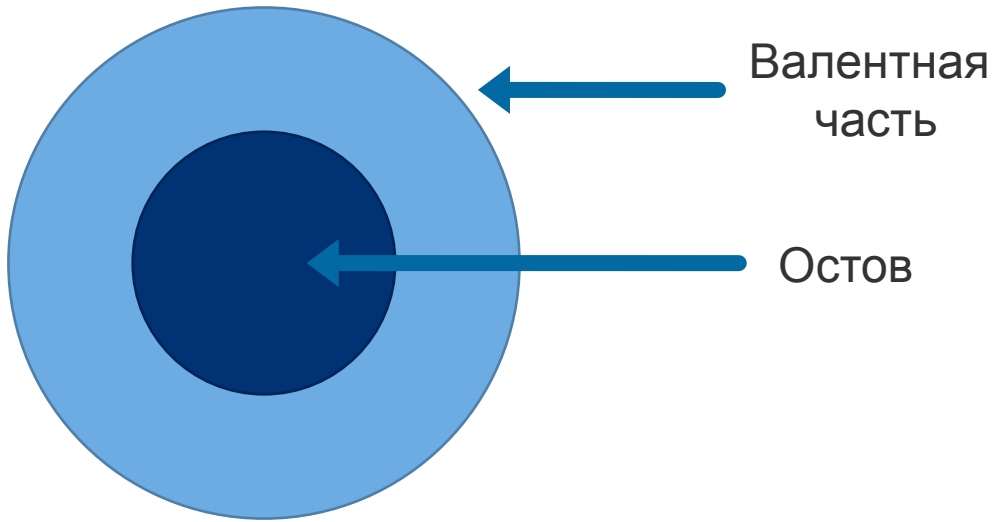
1. Разбиение ПП на локальную и нелокальную части.
2. Разбиение спектра на дискретную и континуальную части



Несколько слов о псевдопотенциалах

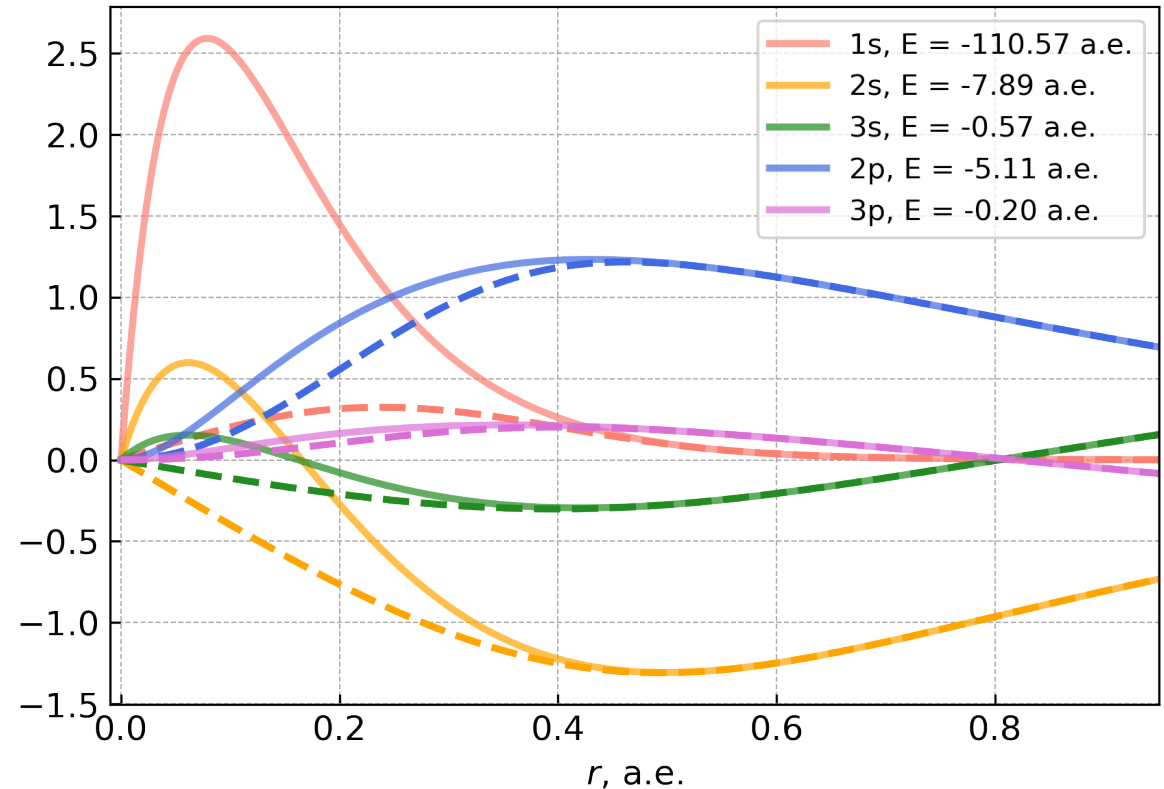


РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Особенность ОКМД в том, что валентная часть ПП обычно содержит гораздо больше электронов, чем в методе КМД. Отсюда:

- Нужны большие базисные наборы.
- Ухудшается сходимость.
- Создание хороших многоэлектронных ПП для тяжёлых элементов – искусство.

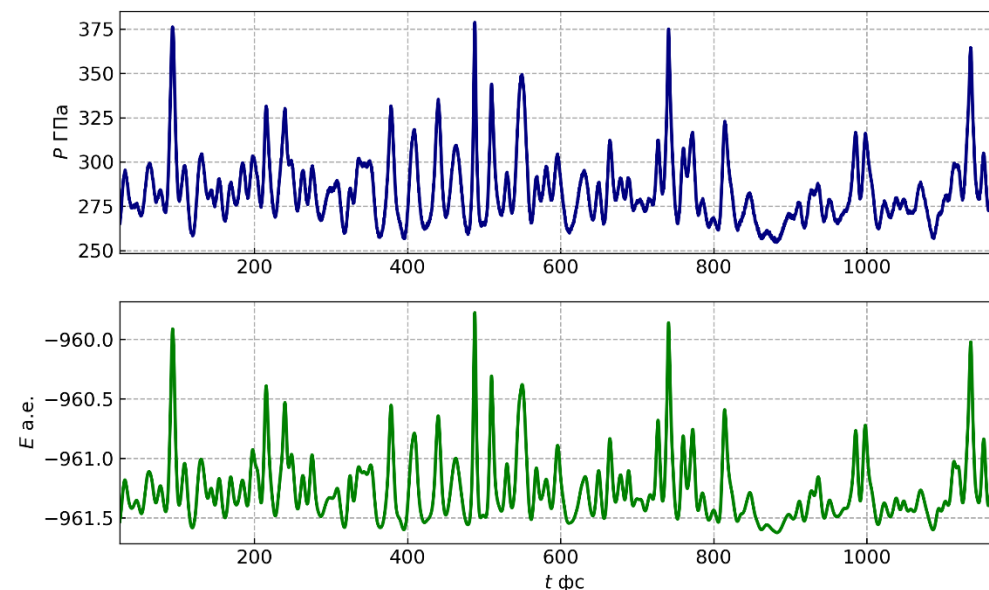
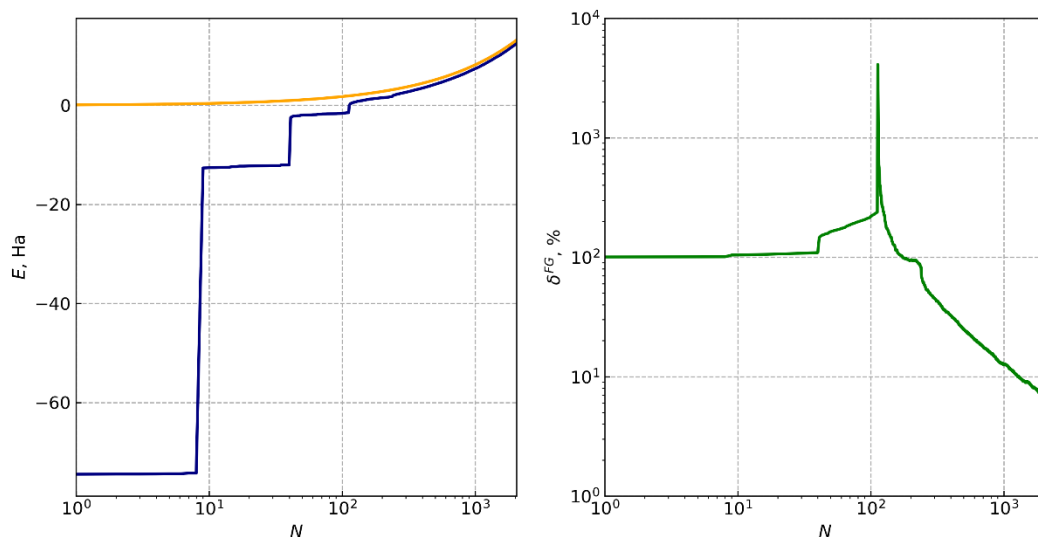


Истинные и псевдопотенциальные волновые функции в атоме алюминия

Для ОКМД расчётов используется программа **Abinit** [6] версии 10.2.5.

Для создания псевдопотенциалов используется программа **AtomPAW** версии 4.2.0.2 [7].

Собственные программы для анализа и постпроцессинга:



abieig – разбиение спектра, анализ ошибки

abimd – анализ траектории ОКМД

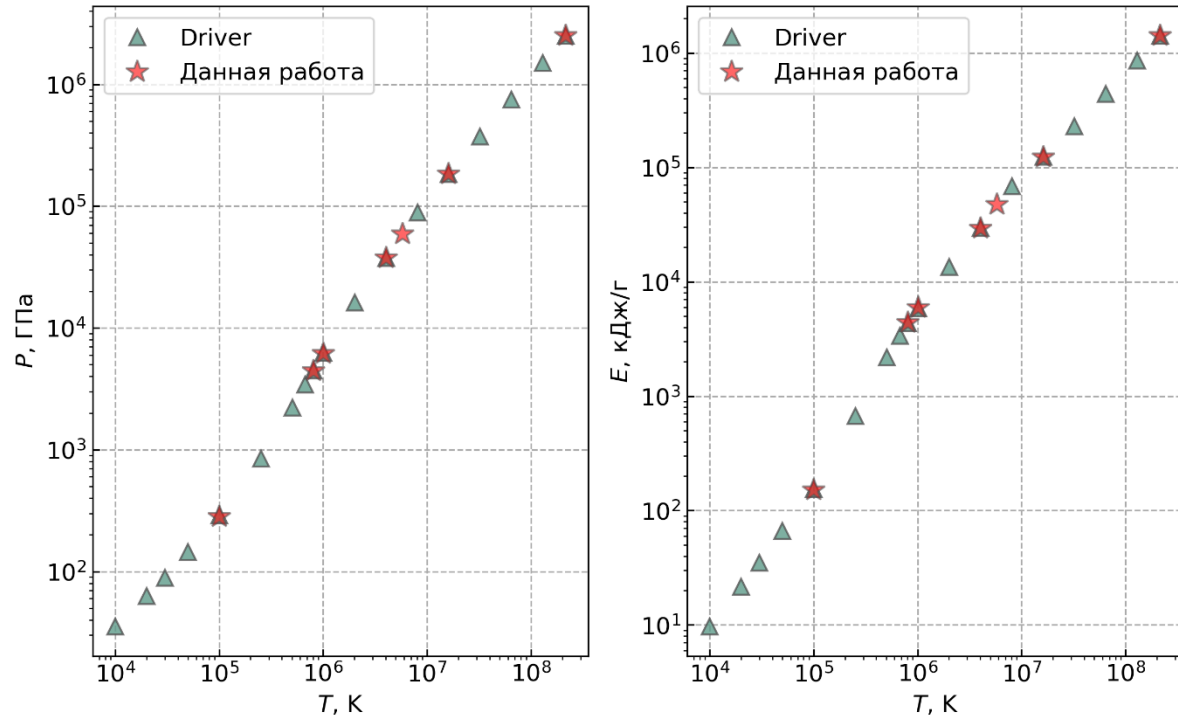
6. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade et al // Computer Phys. Comm. – 2009. – V. 180, № 12. – P. 2582-2615.

7. AtomPAW-4.2.0.2, <http://users.wfu.edu/natalie/papers/pwpaw>, Natalie A.W. Holzwarth, M. Torrent.

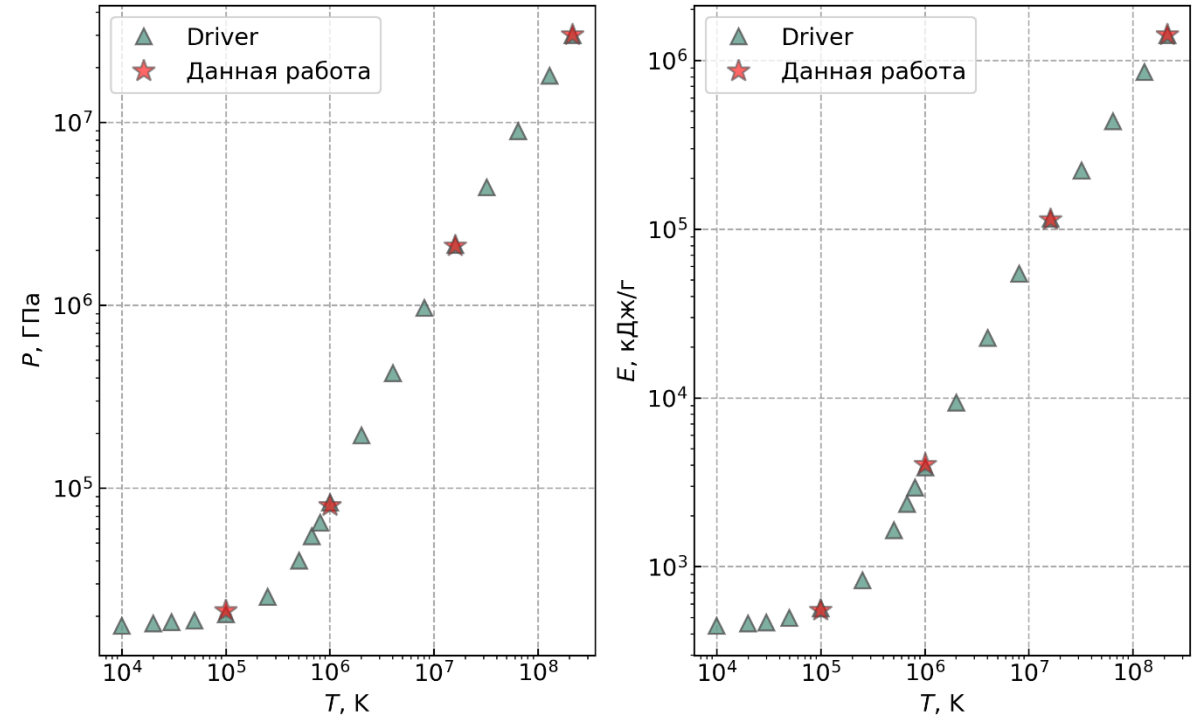
Изохоры алюминия



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



$$\rho/\rho_0=1$$

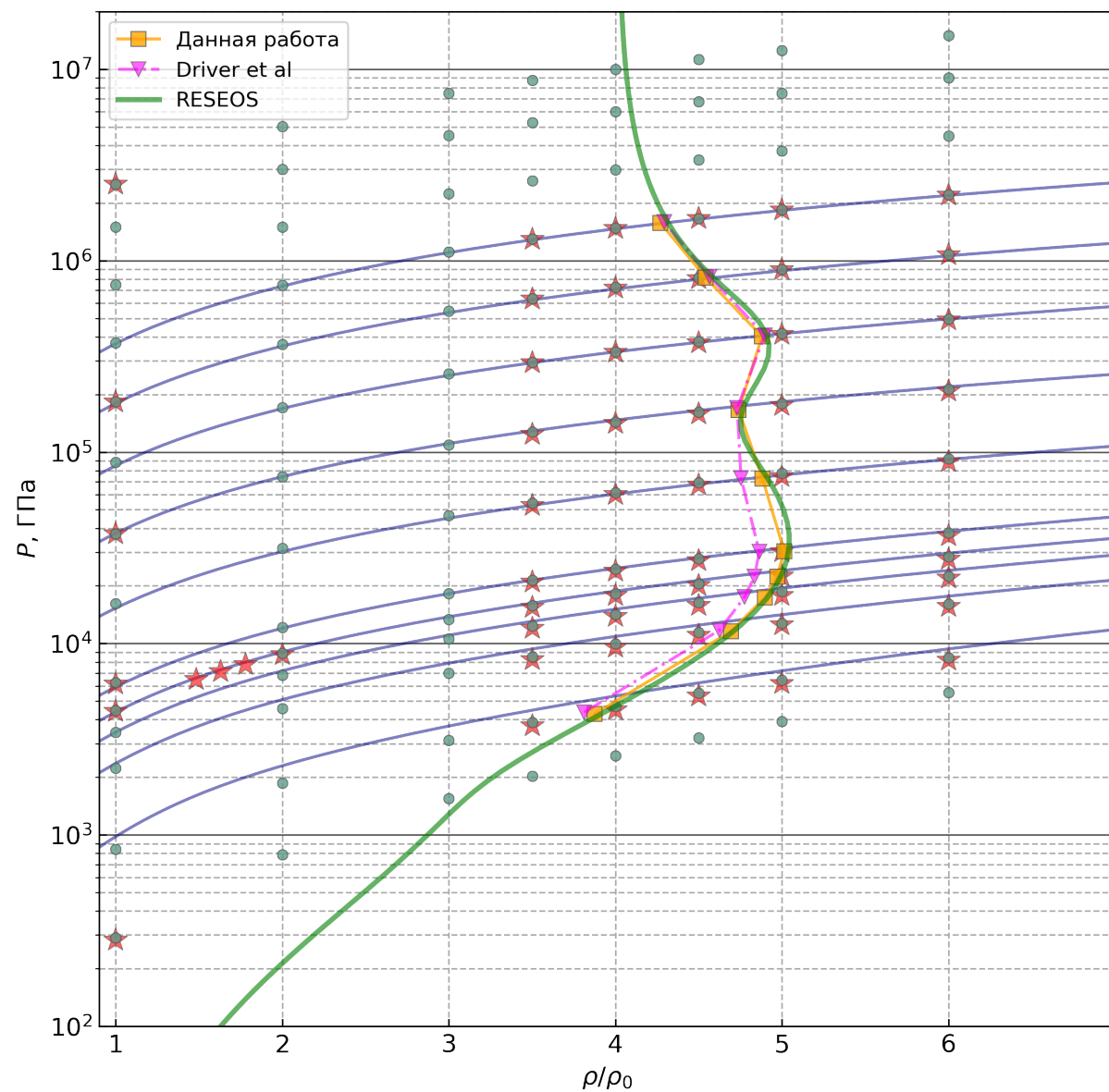


$$\rho/\rho_0=12$$

Ударная адиабата алюминия



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ





Оксид алюминия (III) встречается в природе в виде минерала корунда, а также ряда драгоценных камней, таких как рубин и сапфир. Это соединение находит широкое применение в физике как абразив, сенсор в экспериментах по статическому сжатию, материал экранов при исследовании ударно-волновых свойств.

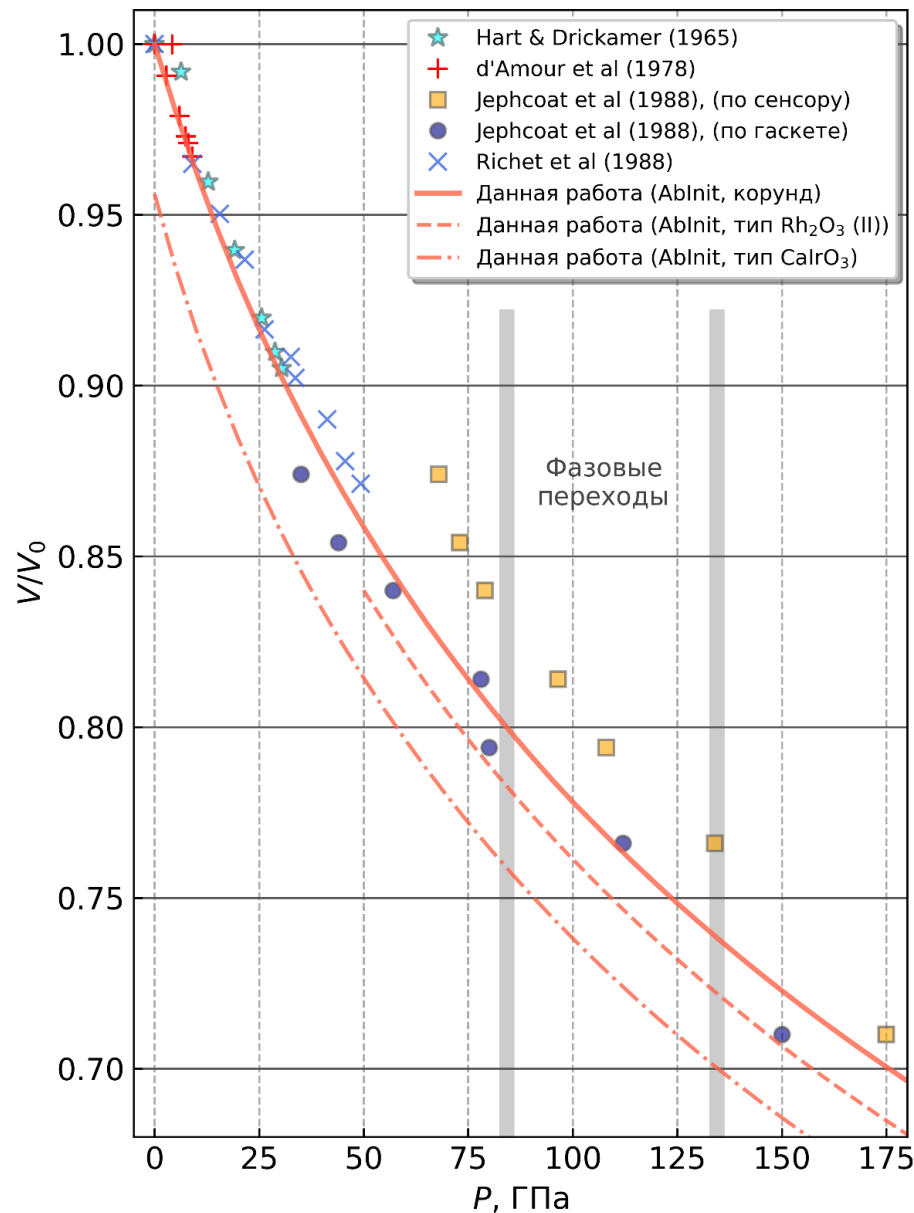
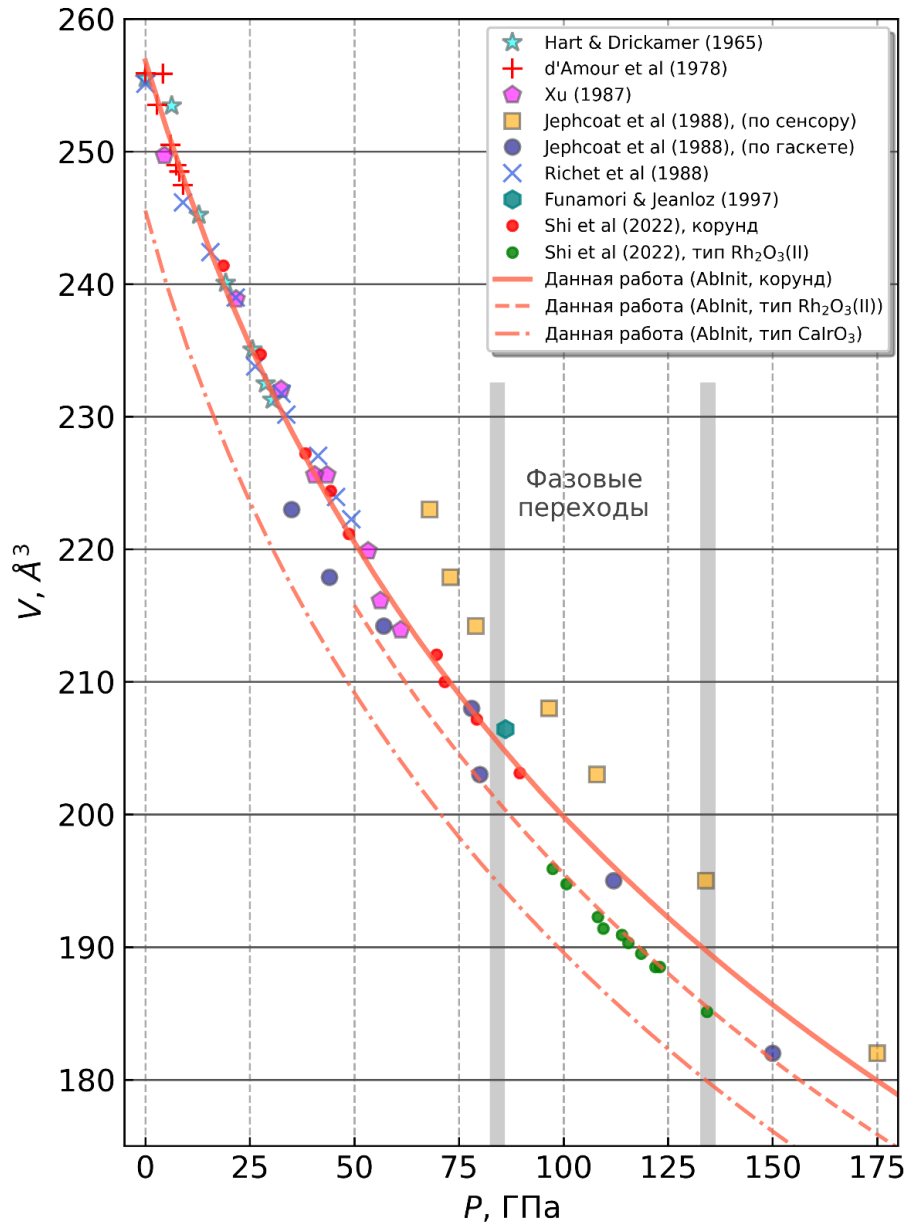
Свойства оксида алюминия были исследованы методами теории функционала плотности. Рассчитаны нулевые изотермы **четырёх фаз** Al_2O_3 : корунда, типа Rh_2O_3 (II), типа CaIrO_3 и типа U_2S_3 . В хорошем согласии с экспериментами и расчётами других авторов предсказаны давления фазовых переходов.

Для ОКМД моделирования оксида алюминия (III) было создано два набора псевдопотенциалов алюминия и кислорода: не включающие *K*-оболочку (11e-6e) и включающие (13e-8e).

Фазовые переходы



РФАЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Hart & Drickamer // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 43. – P. 2265-2266.

d'Amour H. et al // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – P. 4411-4415.

Jephcoat A.P. et al // Physica B – 1988. – V. 150. – P. 115-121.

Richet P. et al // Phys. Chem. Minerals – 1988. – V. 16. – P. 207-211.

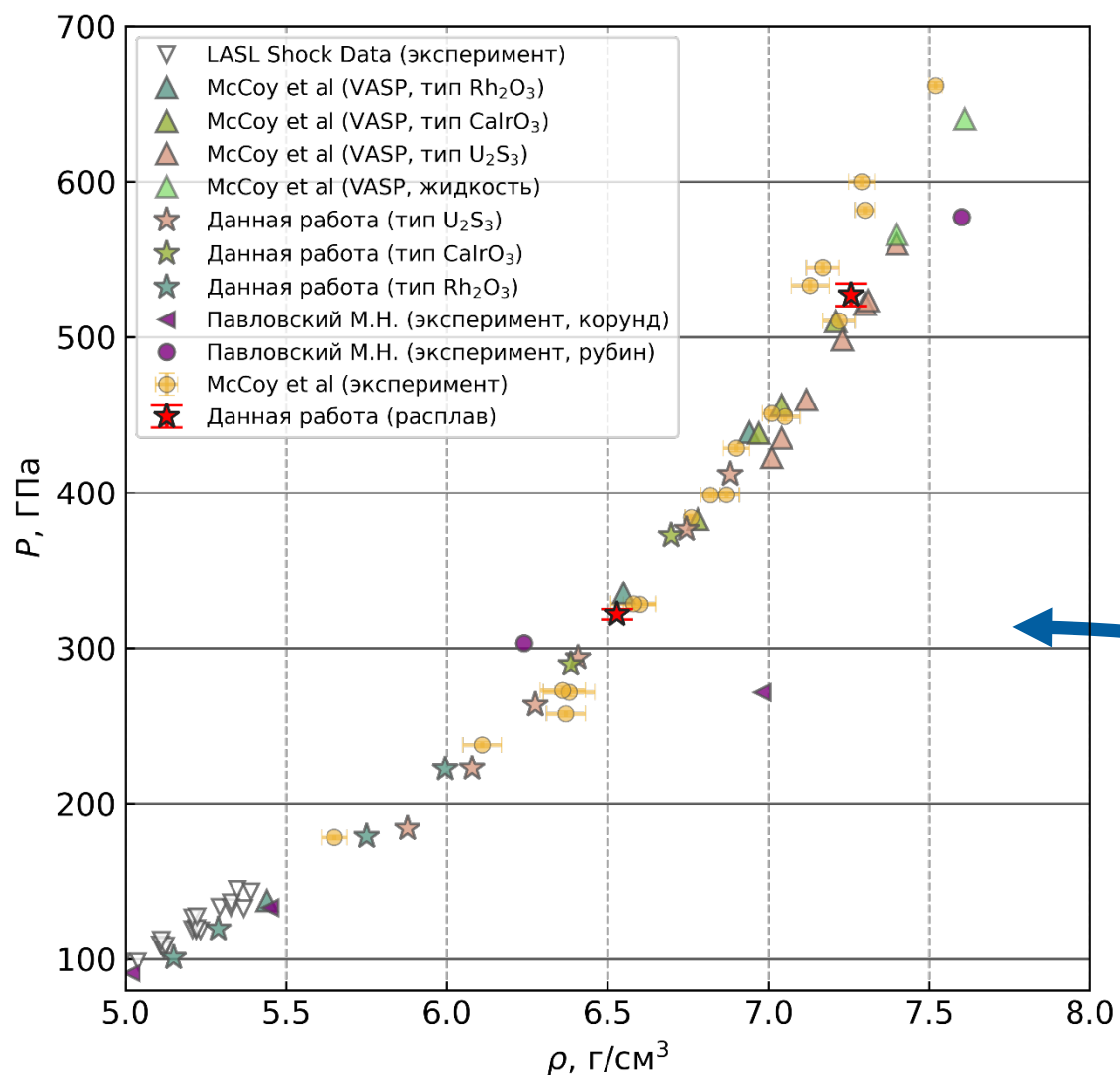
Funamori & Jeanloz // Science – 1997. – V. 278. – P. 1109-1111.

Shi et al // J. Geophys. Res.: Solid Earth – 2022. – V. 127. P. e2021JB023805.

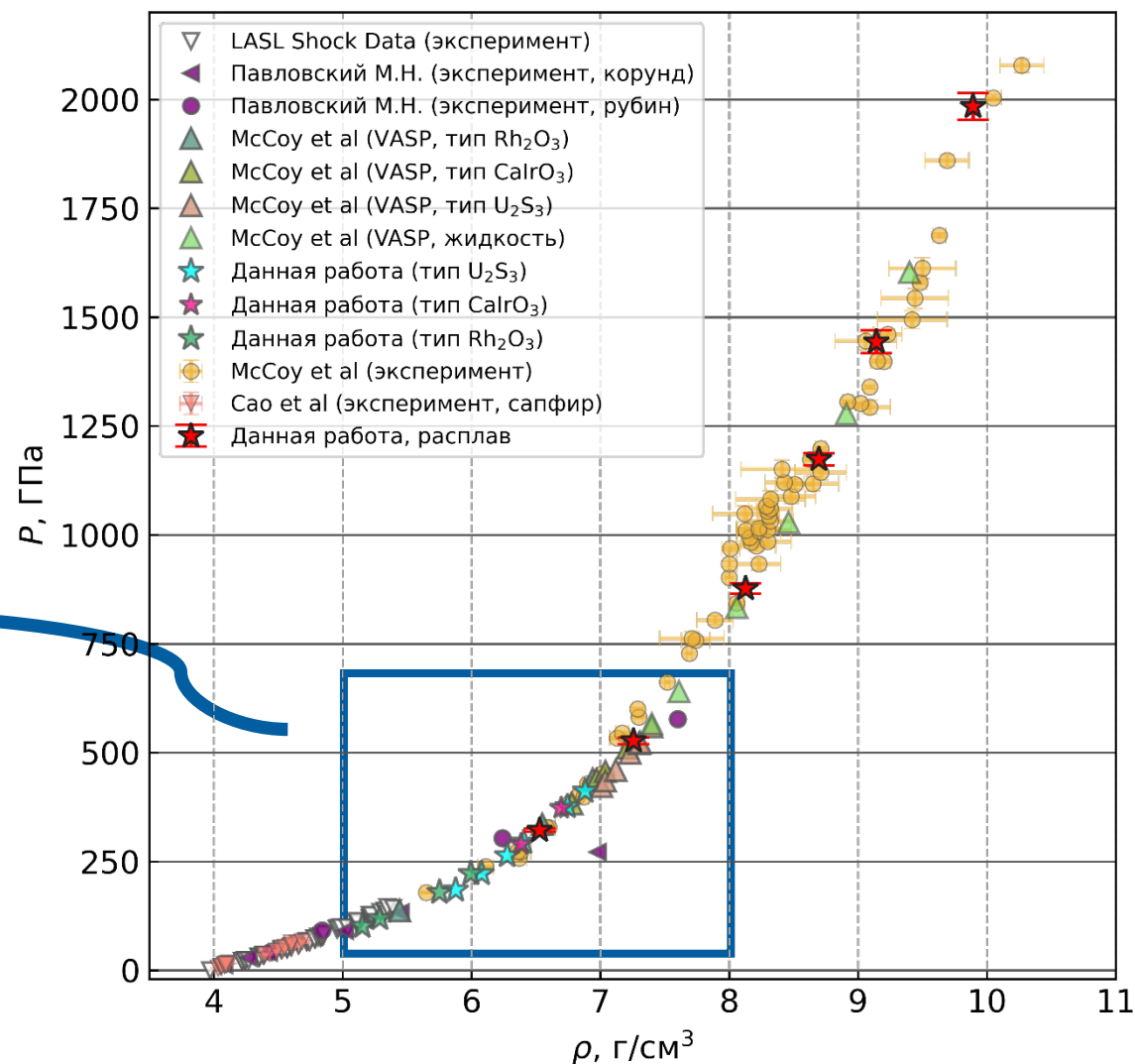
Ударная адиабата (нижняя область)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Павловский М.Н. и др. // ФТТ – 1970. – Т. 12. – С. 2175-2178.
McCoy C.A. et al // Phys. Rev. B – 2023. – V. 107. – P. 214102.

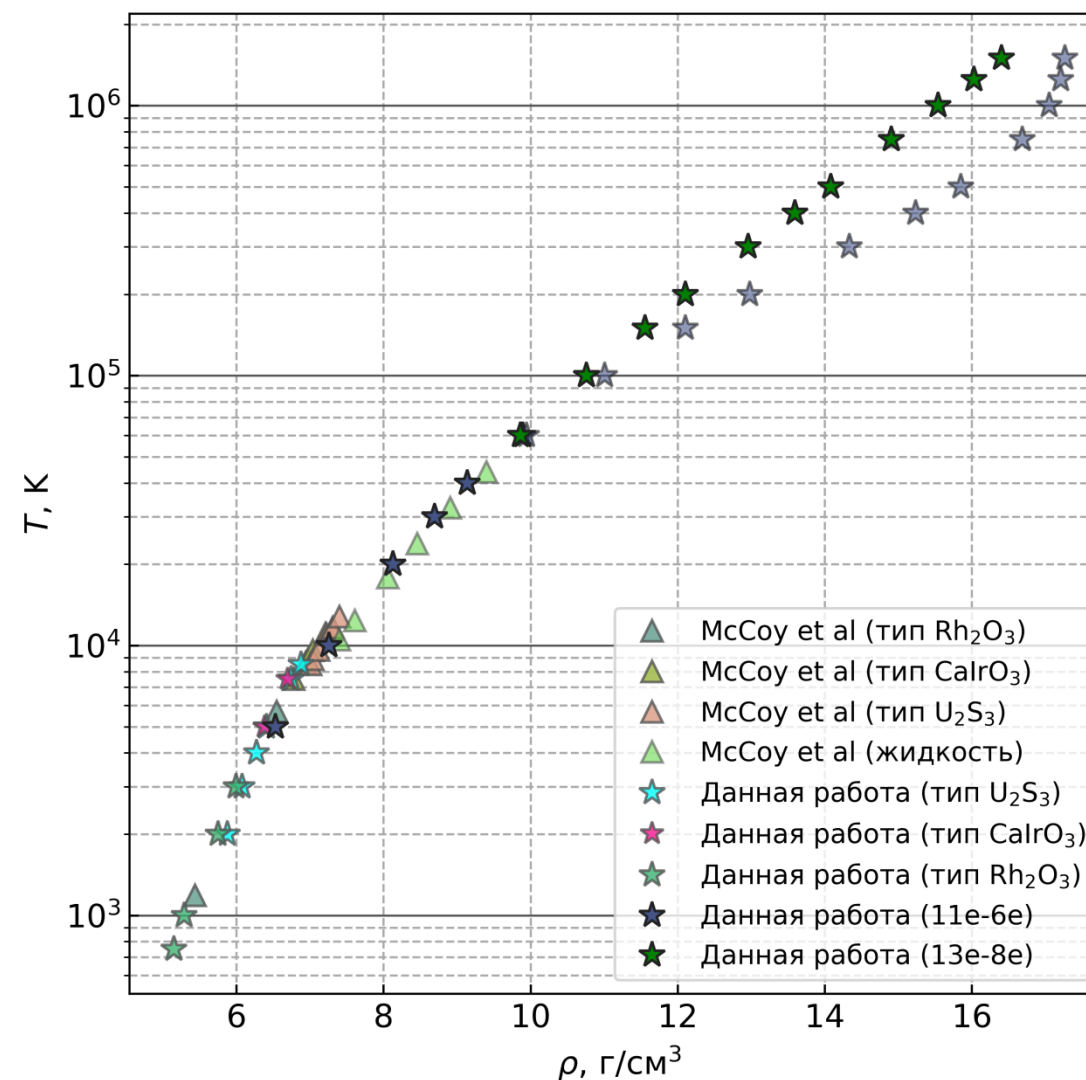
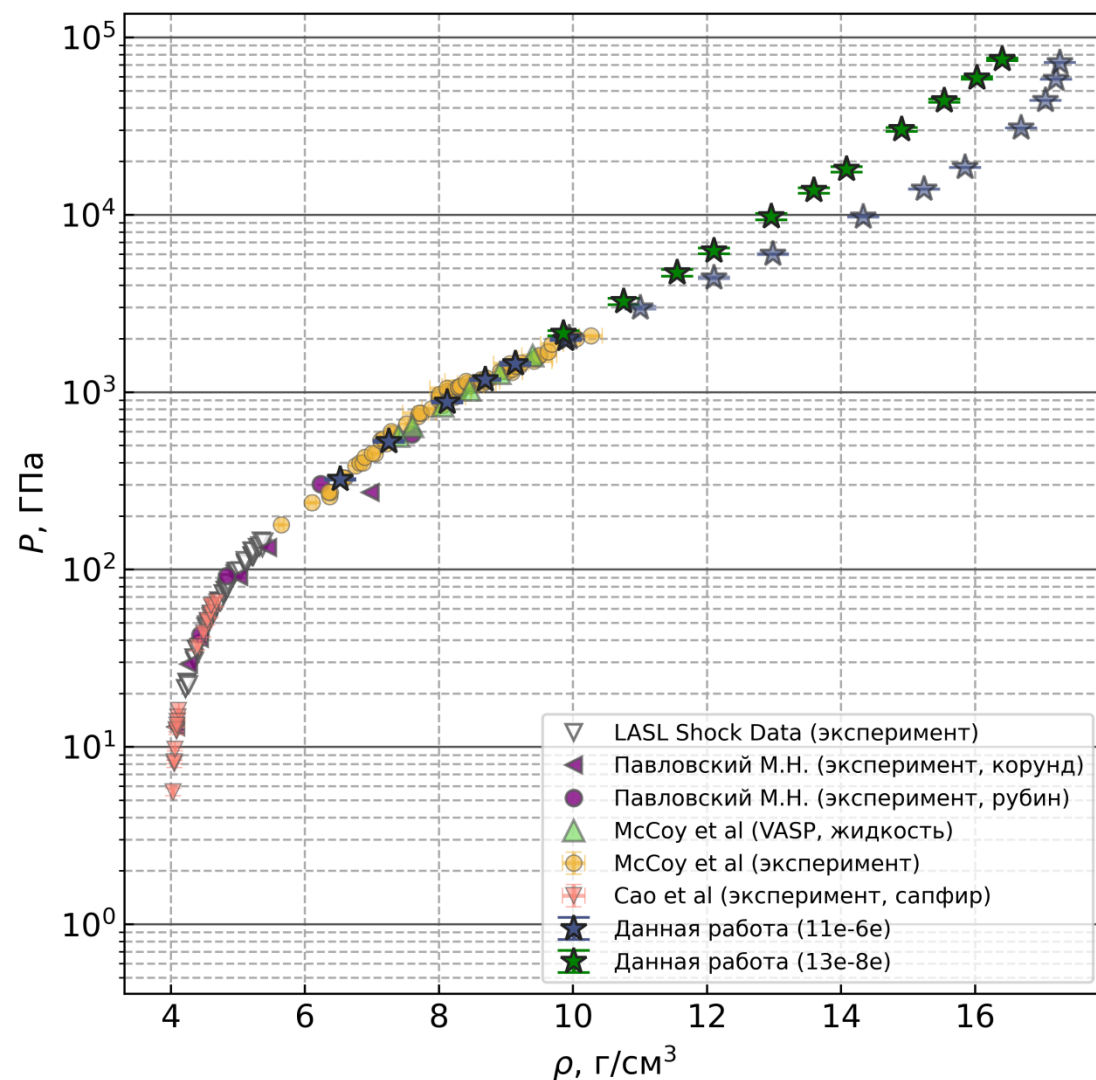


Cao et al // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 093516.
Marsh S.P. LASL Shock Hugoniot Data. Univ. of California Press, 1980

Ударная адиабата



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ





1. В докладе представлен обобщённый метод квантовой молекулярной динамики и исследованы его ограничения.
2. Представлены результаты расчётов по методу ОКМД металлического алюминия. Они находятся в хорошем согласии с данными расчётов по квантовому методу Монте Карло и одноцентровой модели Либермана, реализованной в программе RESEOS.
3. Представлены результаты расчётов статического и динамического сжатия оксида алюминия (III). Эти данные, а также давления фазовых переходов, находятся в хорошем согласии с экспериментами и расчётами других авторов, что свидетельствует о надёжности построенного уравнения состояния в области тёплого плотного вещества.

Спасибо за внимание!

