

01,11

## Расчет термодинамических потенциалов с учетом дробности чисел заполнения и исследование структурных фазовых переходов ГЦК–ОЦК в щелочно-земельных металлах

© В.В. Поживатенко

Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского,  
Николаев, Украина

E-mail: pozhivatenko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2013 г.)

Учет размытия вокруг уровня Ферми используется в расчетах термодинамических характеристик металлов для улучшения сходимости расчетов и повышения качества полученных результатов. Выбор значения параметра размытия обычно не поясняется, хотя результаты расчетов заметно изменяются при разных значениях этого параметра. Рассмотрены возможные схемы расчета термодинамических потенциалов с учетом введения параметра размытия и дополнительных параметров объемного и энергетического сдвига. Изучено влияние этих параметров на расчеты термодинамических свойств щелочно-земельных металлов под давлением и описание структурного фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины в рамках проекта № 0110U001832.

### 1. Введение

Расчеты термодинамических параметров веществ и соединений достигли точности, при которой получаемые результаты сравнимы в пределах нескольких процентов с экспериментальными значениями. При этом даже в простых металлических системах точность *ab initio* расчетов, необходимая для исследования ряда физических явлений (фазовые переходы, дефекты, учет влияния температуры и др.), недостаточна из-за ряда специфических эффектов, которые имеют как физические, так и вычислительные причины. Вычислительные трудности, возникающие в расчетах термодинамических свойств металлов, не устраняются увеличением затрат ресурсов, которые определяются энергией обрезания и наборами специальных точек в зоне Бриллюэна (ЗБ). Точный учет заполненных состояний при замене интегрирования по ЗБ суммированием по спецточкам в случае металлов невозможен из-за конечности набора точек, на что накладываются еще и погрешности вычислительных схем, связанные, например, с учетом обменно-корреляционных эффектов. В некоторых случаях значительное увеличение набора точек в ЗБ несущественно влияет на сходимость, что приводит к еще большим затратам ресурсов. Все вышесказанное обуславливает специфическую, в том числе для металлов, проблему точности расчетов, их сходимости, переносимости на интерметаллические соединения.

Известен ряд стандартных подходов для вычисления полной энергии и производных от нее величин, среди которых теория функционала плотности [1,2]. Различные схемы учета обменно-корреляционных эффектов в щелочно-земельных металлах занижают или завышают равновесные объемы, завышают полные энергии, занижают значения модулей объемного сжатия и их производных. К сожалению, незначительные разности

в энергиях конкурирующих фаз при упомянутых выше вычислительных трудностях могут приводить к несоответствию с экспериментальными данными об энергетической выгодности кристаллических структур и чередовании фаз при изменении давления и температуры.

Для решения проблемы сходимости и точности микроскопических расчетов в металлах применяется метод дробных чисел заполнения с использованием размытия вокруг уровня Ферми [3–10]. При этом сам параметр размытия  $\sigma$  (известны его рекомендованные значения для разных металлов) обычно не включают в число подгоночных и считают известным до проведения расчетов. Следует отметить: этот параметр существенно влияет в металлах на получаемые результаты, так как фактически устраняет искажения, вносимые в расчет конечностью наборов спецточек в ЗБ, вычислительными неточностями в расчетах энергетических уровней, несферичностью поверхности Ферми.

Проиллюстрируем проблемы, связанные с учетом параметра размытия  $\sigma$ , на которых обычно не акцентируют внимание при проведении *ab initio* расчетов в металлах, на примере расчетов с заранее фиксированными значениями  $\sigma$  (см. также п. 4.1). Рис. 1 демонстрирует смещение уравнения состояния (УС) для Sr-ГЦК при изменении  $\sigma$ . При увеличении параметра  $\sigma$  равновесная энергия уменьшается, равновесный объем в данном случае монотонно возрастает. Происходящие изменения УС конкурирующих фаз вносят коррекцию в расчеты фазовых переходов, которая обычно не рассматривается. На рис. 2 показаны изменения разности равновесных энергий. Только в стронции она незначительно зависит от  $\sigma$ . В других случаях она стремится к нулю и даже может менять знак. У бария при значениях  $\sigma$  больше 0.04 Ry, а у кальция — больше 0.06 Ry происходит смена энергетически выгодной структуры. На рис. 3 представлены разности экспериментальных и теоретических равновесных

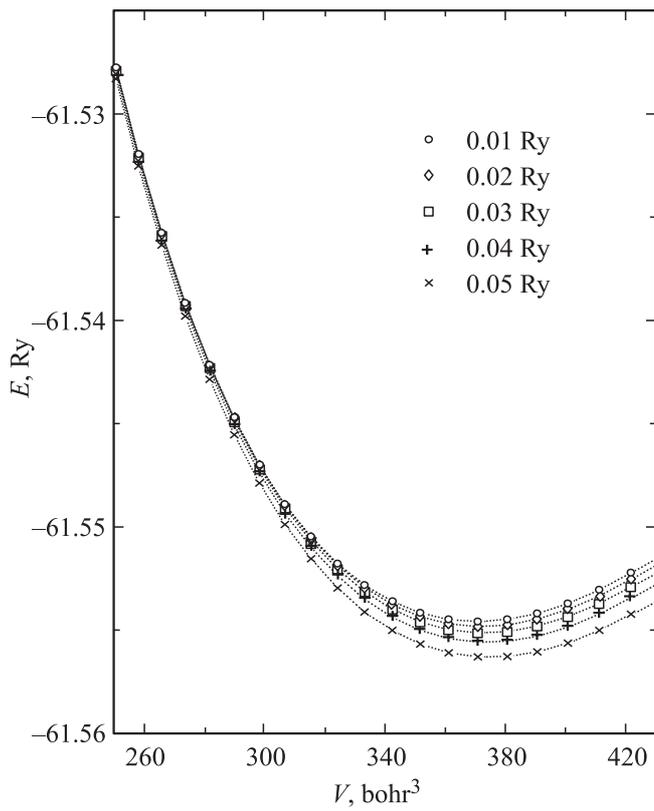


Рис. 1. Уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего порядка для ГЦК Sr при  $\sigma = 0.01-0.05$  Ry.

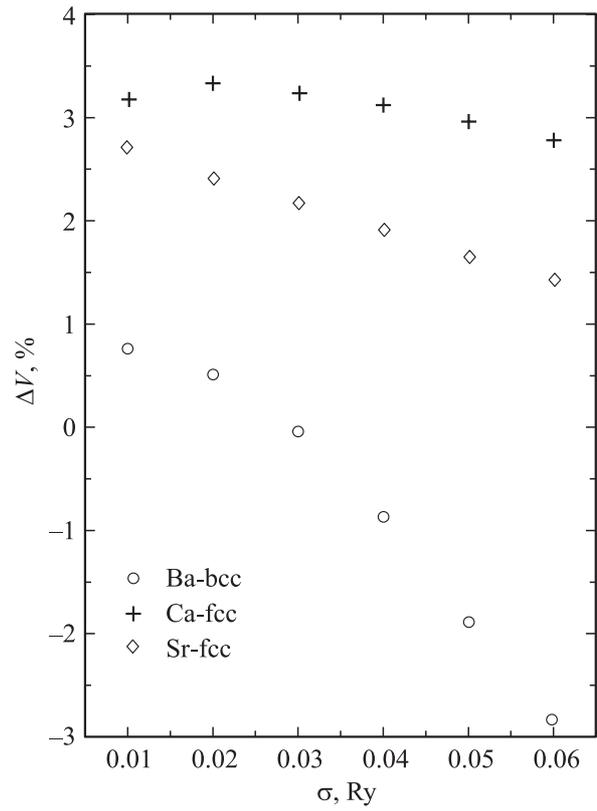


Рис. 3. Зависимость  $\Delta V = (V_0^{expl} - V_0^{theor})/V_0^{expl}$  в щелочно-земельных металлах от параметра  $\sigma$ .

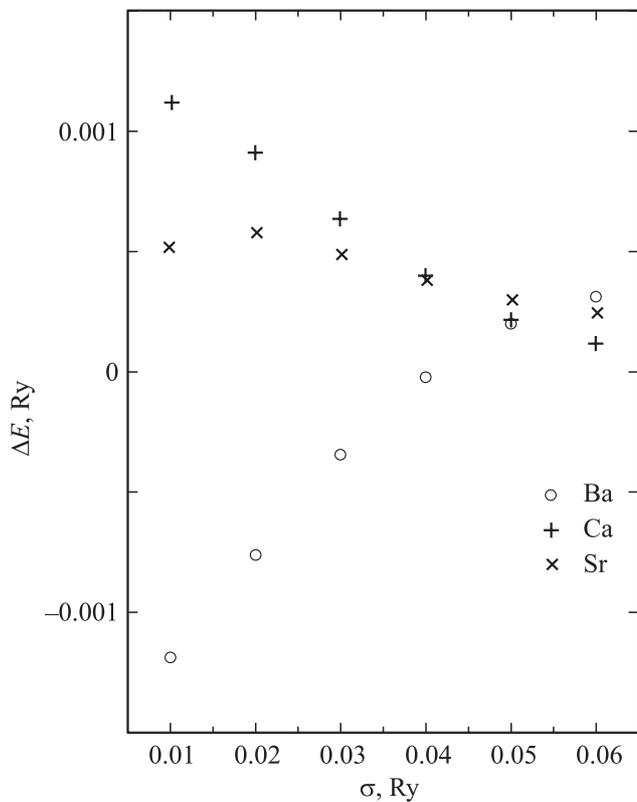


Рис. 2. Зависимость  $\Delta E = E_{bcc} - E_{fcc}$  в щелочно-земельных металлах от параметра  $\sigma$ .

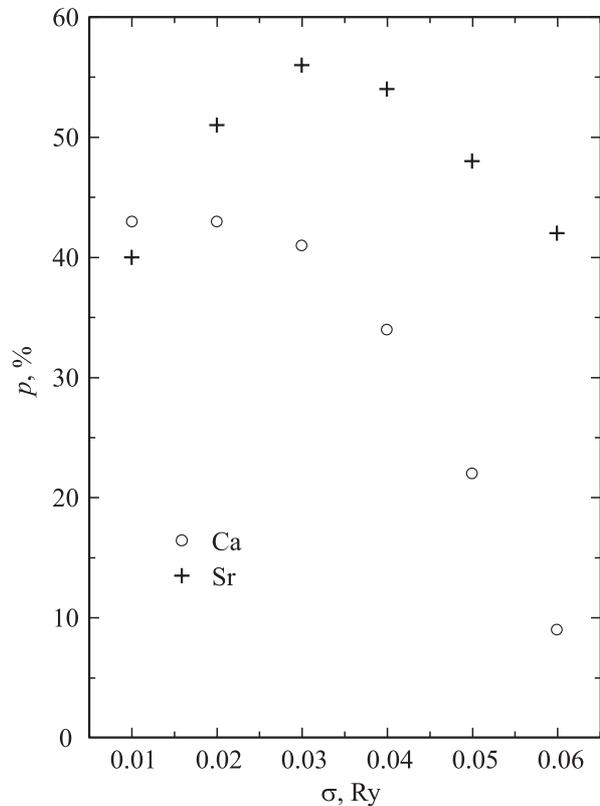


Рис. 4. Зависимость отношений давлений  $p = p_{pt}^{theor} / p_{pt}^{expl}$  фазового перехода ГЦК–ОЦК для кальция и стронция от параметра  $\sigma$ .

объемов. Для бария при  $\sigma \approx 0.03$  Ry они сравниваются. В кальции и стронции с увеличением  $\sigma$  они медленно стремятся к экспериментальным значениям, достигая их при достаточно больших значениях параметра размытия ( $> 0.1$  Ry). Рис. 4 иллюстрирует точность вычисления давления фазового перехода ГЦК–ОЦК. В кальции увеличение  $\sigma$  сначала значительно ухудшает теоретический результат, а затем делает невозможным существование перехода ГЦК–ОЦК. В стронции расчет давления фазового перехода зависит от  $\sigma$  незначительно.

Приведенные примеры подтверждают важность исследования характеристик фазового перехода в зависимости от параметра размытия и других параметров, обычно используемых для подгонки расчетов *ab initio* в металлах.

## 2. Детали расчетов

Расчеты выполнены с использованием пакета Quantum ESPRESSO [11]. Применялся обменно-корреляционный функционал с использованием параметризации Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [12] и ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля [13]. В качестве схемы для размытия вокруг уровня Ферми использован подход Марзари–Вандербиля [14,15]. Сходимость расчетов в Ca и Sr достигнута при  $E_{\text{cut}} = 70$  Ry, а в Ba при  $E_{\text{cut}} = 80$  Ry для волновой функции.  $E_{\text{cut}}$  для плотности выбиралась как  $10E_{\text{cut}}$  для волновой функции во всех расчетах.

При интегрировании по 3Б использованы точки Монкхорста–Пака [16]. Так как сходимость при увеличении параметра  $\sigma$  возрастает, это было использовано для сокращения времени расчета. Выбор точек Монкхорста–Пака проведен согласно табл. 1, которая отражает результаты исследования сходимости расчетов в зависимости от количества спецточек в 3Б. Результаты расчетов в двадцати точках (в области 0.6–1.05 для Ca–ГЦК, 0.5–1.05 для Ca–ОЦК, 0.65–1.1 для Sr–ГЦК, 0.55–1.1 для Sr–ОЦК, 0.7–1.3 для Ba–ОЦК, 0.8–1.25 для Ba–ГЦК относительно экспериментального равновесного объема структуры указанной первой) подгонялись методом наименьших квадратов к УС Берча–Мурнагана третьего порядка [17–20].

При сравнении с экспериментальными данными [21–26] приняты следующие значения. Равновесный объем на один атом: для кальция  $294.44 \text{ bohr}^3$  (ГЦК), для стронция  $380.2 \text{ bohr}^3$  (ГЦК), для бария  $425.07 \text{ bohr}^3$  (ОЦК). Давление фазового перехода ГЦК–ОЦК: в кальции при 19.5 GPa, в стронции при 3.5 GPa. Скачки объема при фазовых переходах ГЦК–ОЦК: 2% в кальции и 0.9% в стронции.

## 3. Методика расчета

Результаты *ab initio* расчетов полной энергии в металлах и других твердых телах обычно подгоняют под известные УС, которые также отличаются числом

параметров. Увеличение этого числа происходит за счет учета все более высоких производных от объемного модуля  $B_0$ . В результате такой подгонки, например методом наименьших квадратов, получают расчетные значения равновесных термодинамических величин. Для поиска фазовых переходов при изменении давления от полной энергии  $E$ , приходящейся на один атом, следует перейти к энтальпии  $H = E + pV$ , где  $p$  — давление,  $V$  — объем, приходящийся на атом, а при изменении температуры — к свободной энергии  $F = E - TS$ , где  $T$  — температура,  $S$  — энтропия.

Учет размытия вокруг уровня Ферми (т.е. применение дробных чисел заполнения) связан с введением фиктивной температуры и добавлением вклада формально соответствующего поправке —  $TS$ , который далее обозначается в виде  $-\sigma S$ , где  $\sigma$  — параметр размытия. Фиктивную температуру удобно отсчитывать в энергетических единицах, тогда  $S$  безразмерна. Этот вклад вводится в расчетах всех энергетических величин, т.е. он учитывается, например, при вычислении энтальпии, где термодинамическая температура не присутствует

$$H = E + pV - \sigma S. \quad (1)$$

В аналогичном смысле, записывая термодинамический потенциал Гиббса, учтем также и другие поправки, которые применяют при обработке результатов расчетов *ab initio*. Одну из таких поправок связывают с недостатком (или избытком) давления в системе, который, имея вычислительные причины, приводит к отклонению равновесного расчетного значения от соответствующего экспериментального значения. Рассматривая УС в переменных „давление–объем“, запишем его в виде [27]

$$p(V) = p_0(V) - \Delta p(V). \quad (2)$$

Величины, отмеченные индексом „0“, имеют смысл величин, полученных в *ab initio* расчете. В самом простом случае  $\Delta p$  не зависит от объема (жесткий сдвиг до совмещения расчетной зависимости с экспериментальной в одной точке: при экспериментальном равновесном объеме) и далее обозначается символом  $\alpha$  и именуется объемной поправкой.

Переходя к УС в переменных „энергия–объем“

$$E = E_0 + \Delta E(V), \quad (3)$$

разлагая в ряд, оставляя только линейную часть [28] и, затем, разделяя вклады на зависящие и не зависящие от объема, можно получить

$$E = E_0 + \alpha V + \Delta E_0, \quad (4)$$

где  $\Delta E_0$  — жесткий сдвиг в энергетической шкале. Тогда в дальнейшие расчеты всех термодинамических величин вносятся дополнительные параметры, связанные с учетом объемных и энергетических вкладов. Первые из них

**Таблица 1.** Сходимость расчетов для Ca, Sr и Ba при различных значениях параметра размытия  $\sigma$ . (В скобках указано количество точек Монкхорста–Пака, которые используются в соответствующем расчете)

$\sigma, \text{Ry}$	Структура	Металл		
		Ca	Sr	Ba
0.01	fcc	$16 \times 16 \times 16$ (408)	$12 \times 12 \times 12$ (182)	$14 \times 14 \times 14$ (280)
	bcc	$26 \times 26 \times 26$ (504)	$26 \times 26 \times 26$ (504)	$26 \times 26 \times 26$ (504)
0.02	fcc	$12 \times 12 \times 12$ (182)	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$12 \times 12 \times 12$ (182)
	bcc	$16 \times 16 \times 16$ (140)	$22 \times 22 \times 22$ (322)	$16 \times 16 \times 16$ (140)
0.03	fcc	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$10 \times 10 \times 10$ (110)
	bcc	$16 \times 16 \times 16$ (140)	$18 \times 18 \times 18$ (190)	$14 \times 14 \times 14$ (100)
0.04	fcc	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$8 \times 8 \times 8$ (60)
	bcc	$14 \times 14 \times 14$ (100)	$14 \times 14 \times 14$ (100)	$12 \times 12 \times 12$ (68)
0.05	fcc	$10 \times 10 \times 10$ (110)	$8 \times 8 \times 8$ (60)	$8 \times 8 \times 8$ (60)
	bcc	$14 \times 14 \times 14$ (100)	$12 \times 12 \times 12$ (68)	$12 \times 12 \times 12$ (68)
0.06	fcc	$8 \times 8 \times 8$ (60)	$8 \times 8 \times 8$ (60)	$8 \times 8 \times 8$ (60)
	bcc	$12 \times 12 \times 12$ (68)	$10 \times 10 \times 10$ (44)	$10 \times 10 \times 10$ (44)

жестко сдвигают зависимость  $p(V)$ , вторые, аналогично, зависимость  $E(V)$

$$G = G_0 - \sigma S + \alpha V + E_0, \quad (5)$$

где  $G_0 = E + pV - TS$  — обычный термодинамический потенциал Гиббса. Тогда  $G$  в (5) представляет общий вид потенциала Гиббса с учетом введенных поправок. Переход к энтальпии для поиска фазовых переходов под давлением

$$H = H_0 - \sigma S + \alpha V + E_0, \quad (6)$$

где  $H_0 = E + pV$ .

Для рассматриваемых далее двух фаз ГЦК и ОЦК приведем два сдвига по энергии

$$E_{fcc} = E_{fcc}^0 + E^{(1)}, \quad (7)$$

$$E_{bcc} = E_{bcc}^0 + E^{(2)} \quad (8)$$

к одному

$$\Delta E_0 = E^{(1)} - E^{(2)}. \quad (9)$$

Таким образом, при рассмотрении двух конкурирующих фаз в общем случае возникает пять дополнительных параметров. Эти параметры могут быть использованы для коррекции подлинно *ab initio* расчетов (см. п. 4.1): параметры  $\sigma_i$  двух конкурирующих фаз, где  $i$  нумерует фазы (1 — ГЦК и 2 — ОЦК), поправка на объем  $\alpha_i$  для двух фаз и относительный жесткий (не зависящий от объема) энергетический сдвиг  $\Delta E_0$ .

Рассматривая все возможные варианты, получим восемнадцать расчетных схем. Они приведены в табл. 2, где приняты следующие обозначения. У параметров  $\alpha_i$ ,  $\sigma_i$  при совпадающих и несовпадающих значениях используются индексы *fix* и *var* соответственно. Тогда возможны варианты:  $\sigma^{\text{fix}} \Leftrightarrow \sigma_1 = \sigma_2$ ,  $\alpha^{\text{fix}} \Leftrightarrow \alpha_1 = \alpha_2$ ,

$\sigma^{\text{var}} \Leftrightarrow \sigma_1 \neq \sigma_2$ ,  $\alpha^{\text{var}} \Leftrightarrow \alpha_1 \neq \alpha_2$ . В табл. 2 также указаны вычислительные затраты и качество описания фазового перехода ГЦК–ОЦК. Направленность стрелок вверх означает возрастающие требования к ресурсам. Символы „↑“ и „↓“ относятся к расчетам без учета и с учетом параметра размытия, первые требуют гораздо больших наборов точек Монкхорста–Пака для достижения сходимости, таким образом затраты ресурсов на отдельный расчет возрастают. Символ „↑↑“ отмечает расчеты с изменением параметра размытия. При вариации этого параметра объем необходимых расчетов многократно увеличивается. Качество описания фазового перехода отмечается двумя значками для кальция и стронция соответственно и возрастает от „–“ к „+“. Символ „+“ отмечает расчеты, в которых возможно получить точные значения всех трех экспериментальных величин, указанных в конце п. 2. Если какие-либо из них не воспроизводятся с приемлемой точностью, то используется символ „±“. Символ „–“ соответствует расчету, в котором не возникает фазовый переход ГЦК → ОЦК.

При подгонке результатов *ab initio* расчетов целесообразно разделять действие каждого из пяти возможных параметров. Жесткий энергетический сдвиг не влияет на объемные характеристики, но приводит к изменению давления фазового перехода из-за изменения разности энергий конкурирующих структур. Остальные параметры могут изменять также и объемные свойства, например значение равновесного объема для данной структуры. Для параметра размытия это очевидно, например, из результатов расчета УС (рис. 1). Однако данная процедура обычно значительно проще проводится с помощью объемной подгонки  $\alpha V$ , так как не требует громоздких расчетов. Если в соответствующей схеме возможна объемная поправка, то именно она используется для

**Таблица 2.** Варианты расчетов

Количество параметров	Обозначение варианта	Используемые параметры	Фиксированные параметры*	Затраты	Качество
0	0	—	$\alpha_i, \sigma_i, \Delta E_0$	↑	--
1	1.1	$\Delta E_0$	$\alpha_i, \sigma_i$	↑	--
	1.2	$\sigma^{\text{fix}}$	$\alpha_i, \Delta E_0$	↓	±±
	1.3	$\alpha^{\text{fix}}$	$\sigma_i, \Delta E_0$	↑	--
2	2.1	$\sigma^{\text{fix}}, \Delta E_0$	$\alpha_i$	↓	±±
	2.2	$\alpha^{\text{var}}$	$\sigma^{\text{fix}}, \Delta E_0$	↑	--
	2.3	$\alpha^{\text{fix}}, \Delta E_0$	$\sigma_i$	↑	--
	2.4	$\alpha^{\text{fix}}, \sigma^{\text{fix}}$	$\Delta E_0$	↓	±±
	2.5	$\sigma^{\text{var}}$	$\alpha_i, \Delta E_0$	↑	±+
3	3.1	$\alpha^{\text{var}}, \Delta E_0$	$\sigma_i$	↑	++
	3.2	$\sigma^{\text{var}}, \Delta E_0$	$\alpha_i$	↑	±+
	3.3	$\alpha^{\text{fix}}, \sigma^{\text{var}}$	$\Delta E_0$	↑	±±
	3.4	$\alpha^{\text{var}}, \sigma^{\text{fix}}$	$\Delta E_0$	↓	±+
	3.5	$\alpha^{\text{fix}}, \sigma^{\text{fix}}, \Delta E_0$	—	↓	±+
4	4.1	$\alpha^{\text{var}}, \sigma^{\text{fix}}, \Delta E_0$	—	↓	++
	4.2	$\alpha^{\text{var}}, \sigma^{\text{var}}$	$\Delta E_0$	↑	++
	4.3	$\alpha^{\text{fix}}, \sigma^{\text{var}}, \Delta E_0$	—	↑	++
5	5	$\alpha^{\text{var}}, \sigma^{\text{var}}, \Delta E_0$	—	↑	++

Примечание. \* Значения фиксированных параметров равны нулю

**Таблица 3.** Сходимость расчетов для Ca, Sr и Ba без учета параметра размытия  $\sigma$ . (В скобках указано количество точек Монкхорста–Пака, которые используются в соответствующем расчете для достижения указанной точности)

Металл	Структура			
	fcc		bcc	
	точки М.-П	точность, Ry	точки М.-П	точность, Ry
Ca	20 × 20 × 20 (770)	1 · 10 <sup>-6</sup>	28 × 28 × 28 (616)	1 · 10 <sup>-6</sup>
Sr	20 × 20 × 20 (770)	1 · 10 <sup>-6</sup>	72 × 72 × 72 (8778)	1 · 10 <sup>-5</sup>
Ba	18 × 18 × 18 (570)	1 · 10 <sup>-6</sup>	34 × 34 × 34 (1050)	1 · 10 <sup>-6</sup>

подгонки первой фазы (ГЦК) к экспериментальному равновесному объему.

#### 4. Результаты расчетов

4.1. *Ab initio* и однопараметрические расчеты. Подлинно *ab initio* расчет не использует ни одного параметра, указанного в табл. 2 (слово „подлинно“ далее используется во избежание путаницы со схемой 1.2, которую многие авторы представляют как *ab initio* расчет). Особенно чувствительны подобные расчеты в металлах к отсутствию параметра  $\sigma$ , т.е. отсутствию размытия вокруг уровня Ферми. В результате таких расчетов фазовый переход также отсутствует, экспериментально наблюдаемая фаза не является энергетически более выгодной, и соответственно, нарушается чередование фаз. Кроме того, во всех случаях,

когда  $\sigma \rightarrow 0$ , для сходимости расчетов и достижения заданной точности необходимы большие наборы точек Монкхорста–Пака. Это определяет затратность всех расчетов такого типа, что видно из табл. 3, где приведены параметры, использованные в расчетах для щелочно-земельных металлов, и достигаемая в этих расчетах

**Таблица 4.** Результаты расчетов по схеме 2.1

$\sigma, \text{Ry}$	Ca		Sr	
	$\Delta E, \text{Ry}$	$\Delta V, \%$	$\Delta E, \text{Ry}$	$\Delta V, \%$
0.01	-0.001786	1.44	-0.000675	1.53
0.02	-0.001723	1.294	-0.000532	1.5
0.03	-0.001482	1.086	-0.000394	1.24
0.04	-0.001238	0.827	-0.000326	0.966
0.05	-0.001066	0.6	-0.000292	0.758
0.06	-0.00096	0.429	-0.000278	0.6

Таблица 5. Результаты расчетов по схеме 2.4

$\sigma$ , Ry	Ca			Sr		
	$\alpha^{\text{fix}}$ , Ry/bohr <sup>3</sup>	$p_{\text{pt}}$ , GPa	$\Delta V$ , %	$\alpha^{\text{fix}}$ , Ry/bohr <sup>3</sup>	$p_{\text{pt}}$ , GPa	$\Delta V$ , %
0.01	-0.00003475	8.89	1.05	-0.0000207	1.705	1.48
0.02	-0.0000376	8.94	1.05	-0.0000184	2.07	1.4
0.03	-0.00003726	8.55	0.83	-0.00001655	2.2	1.15
0.04	-0.00003595	7.2	0.58	-0.0000146	2.1	0.9
0.05	-0.0000344	4.64	0.37	-0.00001275	1.88	0.74
0.06	-0.00003245	2.12	0.36	-0.0000109	1.6	0.64

точность. Расчеты для Sr-ОЦК аномально затратные. Это также приводит к тому, что схемы 1.1, 1.3, 2.2, 2.3 и 3.1 требуют все больших затрат на проведение расчетов при стремлении  $\sigma$  к нулю. К тому же практически все эти схемы, исключая 3.1, неработоспособны для щелочно-земельных металлов, а, возможно, и для более широкого набора веществ.

Однопараметрические схемы 1.1 и 1.3 не приводят к фазовому переходу ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК. В них возникает неправильное чередование фаз и даже переходы ОЦК  $\rightarrow$  ГЦК при  $\Delta E_0 \neq 0$ .

Схема 1.2 приводит к результатам, представленным на рисунках 1–4, которые обсуждены во Введении. Схема 1.2 единственная из однопараметрических, которая приводит к фазовому переходу.

4.2. Двухпараметрические расчеты. Результаты расчетов по двухпараметрической схеме 2.1 приведены в табл. 4. Расчеты проводились с шагом 0.01 Ry по параметру  $\sigma$ . Вторым параметром  $\Delta E_0$  использовался для подгонки давления фазового перехода к экспериментальному значению. Равновесный объем не подгонялся и остался на уровне *ab initio* расчета (примерно на 2% меньше экспериментального). Эти расчеты демонстрируют общую тенденцию всех расчетов, восходящую к *ab initio* расчету, которая заключается в том, что для получения хороших результатов в кальции желательно уменьшать, а в стронции — увеличивать параметр размытия. Лучший выбор для кальция  $\sigma = 0.01$  Ry, для стронция  $\sigma = 0.04$  Ry.

Схемы 2.2 и 2.3 по результатам мало отличаются от схем 1.1 и 1.3. Этими схемами исчерпывается список подгоночных схем, которые вообще не воспроизводят структурный фазовый переход ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК в щелочно-земельных металлах.

По схеме 2.4 расчеты проведены с шагом 0.01 Ry по параметру  $\sigma$ . Вторым параметром — объемная поправка (одинаковая для двух фаз), которая использовалась для подгонки равновесного объема ГЦК-структуры к экспериментальному значению. Все результаты отражены в табл. 5. Полученные результаты мало отличаются от результатов для схемы 1.2. Основным недостатком этих двух схем — значительное занижение давления фазового перехода.

Двухпараметрическая схема 2.5 воспроизводит фазовый переход, например, при следующих параметрах. Для кальция при  $\sigma^{(1)} = 0.07$  Ry,  $\sigma^{(2)} = 0.0575$  Ry получаем  $p_{\text{pt}} = 19.49$  GPa и  $\Delta V = 0.726\%$ . Для стронция при  $\sigma^{(1)} = 0.055$  Ry,  $\sigma^{(2)} = 0.051$  Ry получаем  $p_{\text{pt}} = 3.6$  GPa и  $\Delta V = 0.853\%$ . При этом равновесный объем остается на уровне, даваемом *ab initio* расчетом.

4.3. Трехпараметрические расчеты. Схема 3.1 является единственной схемой, которая полностью описывает фазовый переход, не используя параметр размытия. Вообще, с учетом результатов и для кальция, и для стронция эта схема является лучшей трехпараметрической схемой. Недостаток данной схемы в затратах вычислительных ресурсов. В расчетах использован набор точек Монкхорста–Пака из табл. 3. Расчет для стронция при этом самый длительный из всех представленных, уступая остальным по точности.

Результаты расчетов по схеме 3.1. Для кальция при  $\alpha^{(1)} = -0.000057$  Ry/bohr<sup>3</sup>,  $\alpha^{(2)} = 0.00008$  Ry/bohr<sup>3</sup>,  $\Delta E_0 = 0.026342$  Ry получаем  $V_0 = 294.47$  bohr<sup>3</sup>,  $p_{\text{pt}} = 19.5$  GPa,  $\Delta V = 2.05\%$ . Для стронция при  $\alpha^{(1)} = -0.0000282$  Ry/bohr<sup>3</sup>,  $\alpha^{(2)} = -0.0000029$  Ry/bohr<sup>3</sup>,  $\Delta E_0 = 0.008989$  Ry получаем  $V_0 = 380.20$  bohr<sup>3</sup>,  $p_{\text{pt}} = 3.5$  GPa,  $\Delta V = 0.89\%$ .

Результаты расчетов по схеме 3.2 представлены в табл. 6 для кальция. Для стронция при  $\sigma^{(1)} = 0.055$  Ry,  $\sigma^{(2)} = 0.051$  Ry,  $\Delta E = 0.000017$  Ry можно получить  $p_{\text{pt}} = 3.5$  GPa и  $\Delta V = 0.855\%$ . Как и в схеме 2.1 в данных результатах не воспроизводится равновесный объем с высокой точностью.

По схеме 3.3 для кальция при  $\sigma^{(1)} = 0.07$  Ry,  $\sigma^{(2)} = 0.0575$  Ry,  $\alpha = -0.00003044$  Ry/bohr<sup>3</sup> получаем  $p_{\text{pt}} = 19.86$  GPa и  $\Delta V = 0.757\%$ . Некоторые возможные

Таблица 6. Результаты расчетов по схеме 3.2

$\sigma_1$ , Ry	$\sigma_2$ , Ry	$\Delta E$ , Ry	$p_{\text{pt}}$ , GPa	$\Delta V$ , %
0.07	0.057	0.000022	19.76	0.744
0.07	0.055	0.000106	19.5	0.815
0.07	0.05	0.000251	19.5	0.994
0.06	0.04	-0.000521	15.66	1.13
0.05	0.03	-0.001186	11.97	1.23
0.04	0.02	-0.001711	9.86	1.32

**Таблица 7.** Результаты расчетов по схеме 3.3

$\sigma_1, \text{Ry}$	$\sigma_2, \text{Ry}$	$\alpha^{\text{fix}}, \text{Ry/bohr}^3$	$p_{pt}, \text{GPa}$	$\Delta V, \%$
0.05	0.045	-0.00001274	3.615	0.986
0.05	0.046	-0.00001274	3.36	0.935
0.04	0.03	-0.00001464	3.285	1.42

**Таблица 8.** Результаты расчетов по схеме 3.4

Металл	$\sigma^{\text{fix}}, \text{Ry}$	$\alpha_1, \text{Ry/bohr}^3$	$\alpha_2, \text{Ry/bohr}^3$	$\Delta V, \%$
Ca	0.01	-0.00003475	-0.0000247	1.673
	0.02	-0.0000376	-0.0000279	1.54
	0.03	-0.00003726	-0.0000289	1.3
	0.04	-0.00003595	-0.00002895	1.017
	0.05	-0.0000344	-0.00002835	0.77
Sr	0.01	-0.0000207	-0.00001876	1.64
	0.02	-0.0000184	-0.0000169	1.59
	0.03	-0.00001655	-0.00001545	1.3
	0.04	-0.0000146	-0.00001366	1.026
	0.05	-0.00001275	-0.00001188	0.81
	0.06	-0.0000109	-0.00001005	0.656

**Таблица 9.** Результаты расчетов по схеме 3.5

Металл	$\sigma^{\text{fix}}, \text{Ry}$	$\alpha^{\text{fix}}, \text{Ry/bohr}^3$	$\Delta E, \text{Ry}$	$\Delta V, \%$
Ca	0.01	-0.00003475	-0.001709	1.46
	0.02	-0.0000376	-0.001647	1.33
	0.03	-0.00003726	-0.001421	1.12
	0.04	-0.00003595	-0.001194	0.86
	0.05	-0.0000344	-0.001037	0.64
	0.06	-0.00003245	-0.000941	0.46
Sr	0.01	-0.0000207	-0.000577	1.34
	0.02	-0.0000184	-0.000446	1.49
	0.03	-0.00001655	-0.00033	1.22
	0.04	-0.0000146	-0.000281	0.96
	0.05	-0.00001275	-0.000262	0.75
	0.06	-0.0000109	-0.000257	0.6

варианты расчетов для стронция приведены в табл. 7. В этих расчетах точно воспроизводится равновесный объем ГЦК-фазы (за счет подгонки по  $\alpha$ ).

Результаты расчетов по схеме 3.4 точно воспроизводят равновесный объем ГЦК-фазы и давление фазового перехода (за счет параметра  $\alpha_2$ ). Табл. 8 представляет расчеты, проведенные с шагом 0.01 Ry по параметру  $\sigma$ .

Результаты расчетов по схеме 3.5 представлены в табл. 9. Как и для предыдущей схемы, точно воспроизводятся равновесный объем (параметр  $\alpha$ ) и давление фазового перехода (параметр  $\Delta E$ ) для каждого значения  $\sigma$ .

4.4. Четырехпараметрические и пятипараметрические расчеты. Во всех четырехпараметрических и одной пятипараметрической схемах с достаточной точностью воспроизводятся все характеристики структурного фазового перехода ГЦК–ОЦК в кальции

и стронции. Схема 4.1 выделяется среди этих схем малыми затратами ресурсов. В табл. 10 представлены результаты для некоторых значений параметра размытия с шагом 0.01 Ry. Из результатов следует, что расчеты могут быть проведены с достаточной точностью при любых разумных значениях  $\sigma$ . Это должно способствовать практическим применениям этой схемы в широкодиапазонных расчетах.

Результаты расчетов по схемам 4.2 (табл. 11) и 4.3 (табл. 12). Помимо более значительных затрат из-за использования  $\sigma^{\text{var}}$ , минусом является то, что расчеты скачков объемов при фазовом переходе в кальции хуже согласуются с экспериментом. В табл. 2 они отмечены символом „+“ только из-за существования некоторых значений  $\sigma_1$ , при которых экспериментальные значения достигаются. Видимо, разность между значениями  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  для кальция не может быть объяснена физическими причинами и представляет некоторый недостаток

**Таблица 10.** Результаты расчетов по схеме 4.1

Металл	$\sigma^{\text{fix}}, \text{Ry}$	$\alpha_1, \text{Ry/bohr}^3$	$\alpha_2, \text{Ry/bohr}^3$	$\Delta E, \text{Ry}$	$\Delta V, \%$
Ca	0.01	-0.00003475	-0.00001	0.002487	1.989
	0.02	-0.0000376	-0.0000065	0.003626	2.01
	0.03	-0.00003726	0.000003	0.005412	2.01
	0.04	-0.00003595	0.000015	0.007466	1.99
Sr	0.01	-0.0000207	-0.0000295	-0.003215	0.907
	0.02	-0.0000184	-0.000027	-0.003026	0.892
	0.03	-0.00001655	-0.0000212	-0.001727	0.902
	0.04	-0.00001464	-0.0000155	-0.00054	0.9
	0.05	-0.00001275	-0.0000105	0.000415	0.905
	0.06	-0.0000109	-0.000007	0.000924	0.899

**Таблица 11.** Результаты расчетов по схеме 4.2

Металл	$\sigma_1, \text{Ry}$	$\sigma_2, \text{Ry}$	$\alpha_1, \text{Ry/bohr}^3$	$\alpha_2, \text{Ry/bohr}^3$	$\Delta V, \%$
Ca	0.07	0.01	-0.00003044	-0.0000287	1.95
	0.06	0.01	-0.00003245	-0.00002579	1.85
	0.05	0.01	-0.00003439	-0.00002481	1.74
	0.04	0.01	-0.00003595	-0.00002501	1.65
Sr	0.06	0.05	-0.0000109	-0.00001285	0.9
	0.05	0.047	-0.00001274	-0.00001247	0.9
	0.04	0.043	-0.00001464	-0.00001333	0.9

**Таблица 12.** Результаты расчетов по схеме 4.3

Металл	$\sigma_1, \text{Ry}$	$\sigma_2, \text{Ry}$	$\alpha^{\text{fix}}, \text{Ry/bohr}^3$	$\Delta E, \text{Ry}$	$\Delta V, \%$
Ca	0.07	0.01	-0.00003044	-0.000296	1.91
	0.06	0.01	-0.00003245	-0.001131	1.71
	0.05	0.01	-0.00003439	-0.001626	1.53
	0.04	0.01	-0.00003595	-0.001858	1.41
Sr	0.06	0.053	-0.0000109	0.000377	0.9
	0.05	0.047	-0.00001274	-0.000081	0.9
	0.04	0.041	-0.00001464	-0.000317	0.9

Таблица 13. Результаты расчетов по схеме 5.1

Металл	$\sigma_1$ , Ry	$\sigma_2$ , Ry	$\alpha_1$ , Ry/bohr <sup>3</sup>	$\alpha_2$ , Ry/bohr <sup>3</sup>	$\Delta E$ , Ry
Ca	0.07	0.06	-0.00003044	0.0000295	0.010134
		0.057		0.000025	0.009519
		0.055		0.000021	0.008921
		0.054		0.00002	0.008786
		0.053		0.000019	0.008648
		0.052		0.000015	0.007997
Sr	0.06	0.06	-0.0000109	-0.0000065	0.001075
		0.057		-0.0000085	0.000765
		0.055		-0.000011	0.000318
		0.054		-0.0000105	0.000419
		0.053		-0.0000109	0.000377
		0.052		-0.0000115	0.000270
	0.05	0.05	-0.00001274	-0.0000105	0.000415
		0.047		-0.0000125	-0.000008
		0.046		-0.0000133	-0.000196

вычислительной схемы, поэтому применение этих схем в случае кальция нежелательно. Расчеты для стронция находятся в полном согласии с экспериментом. Таким образом, применимость этих расчетов остается под вопросом и требует дополнительных исследований для других металлов.

Результаты только некоторых возможных вариантов расчетов по схеме 5.1 приведены в табл. 13. Анализируя их, можно предположить, что, фиксируя  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  на любых разумных значениях, можно воспроизвести результаты эксперимента.

## 5. Выводы

1. Подлинно *ab initio* расчет не описывает структурные фазовые переходы в щелочно-земельных металлах.

2. Расчеты с одним параметром имеют смысл, только если этот параметр учитывает размытие (дробность чисел заполнения) вблизи уровня Ферми. Результаты таких расчетов могут качественно описывать фазовые переходы. Количественные характеристики при таком подходе часто меньше экспериментальных значений в несколько раз.

3. Двухпараметрические схемы (из них лучшая, учитывая уменьшения затрат ресурсов, схема 2.4) по качеству близки к лучшей однопараметрической схеме и не воспроизводят, например, давление фазового перехода с достаточной точностью.

4. Среди трехпараметрических схем лучшая по качеству схема 3.1 более ресурсозатратна. Менее затратные схемы 3.4 и 3.5 хуже описывают фазовый переход в кальции.

5. Четырехпараметрическая схема 4.1 — лучшая из всех представленных в работе, особенно, учитывая малую требовательность к ресурсам (все остальные

четырехпараметрические и одна пятипараметрическая требуют значительно увеличить количество расчетов из-за  $\sigma^{\text{var}}$ ).

6. Учитывая громоздкость четырехпараметрических схем и затратность схемы 3.1, для практических целей можно рекомендовать применение схем 3.4 и 3.5, а в некоторых случаях схемы 2.4 и 1.2, особенно при увеличении параметра  $\sigma^{\text{fix}}$ .

## Список литературы

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] K.-M. Ho, C.-L. Fu, B.N. Harmon, W. Weber, D.R. Hamann. Phys. Rev. Lett. **49**, 673 (1982).
- [4] C.-L. Fu, K.-M. Ho. Phys. Rev. B **28**, 5480 (1983).
- [5] R.J. Needs, R.M. Martin, O.H. Nielsen. Phys. Rev. B **33**, 3778 (1986).
- [6] M. Weinert, J.V. Davenport. Phys. Rev. B **45**, 13 709 (1992).
- [7] C. Elsässer, M. Fähnle, C.T. Chan, K.M. Ho. Phys. Rev. B **49**, 13 975 (1994).
- [8] M. Springborg, R.C. Albers, K. Schmidt. Phys. Rev. B **57**, 1427 (1998).
- [9] F. Wagner, Th. Laloyax, M. Scheffler. Phys. Rev. B **57**, 2102 (1998).
- [10] M. Methfessel, A.T. Paxton. Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [11] P. Giannozzi, S. Baroni, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Uniari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009), arXiv: 0906.2569, <http://www.pwscf.org/>.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [13] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [14] N. Marzari. Ph. D. thesis, University of Cambridge (1996).
- [15] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, M.C. Payne. Phys. Rev. Lett. **82**, 3296 (1999).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [17] F.D. Murnaghan. Am. J. Math. **49**, 235 (1937).
- [18] F.D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [19] F. Birch. Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [20] F. Birch. J. Geophys. Res. **83**, 1257 (1978).
- [21] M.S. Anderson, C.A. Swenson, D.T. Peterson. Phys. Rev. B **41**, 3329 (1990).
- [22] Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants / Ed. T.J. Ahrens. AGU, Washington. (1995). 354 p.
- [23] P.W. Bridgman. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 207 (1938).
- [24] A. Jayaraman, W. Klement, G.C. Kennedy. Phys. Rev. **132**, 1620 (1963).
- [25] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Наука, М. (1979). 192 с.
- [26] H. Olijnyk, W.B. Holzapfel. Phys. Lett. A **100**, 191 (1984).
- [27] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price. Earth Planet Sci. Lett. **184**, 555 (2001).
- [28] A. van de Walle, G. Ceder. Phys. Rev. B **59**, 14 992 (1999).