

На правах рукописи

Ройзен Валерий Валерьевич

**ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СУЛЬФИДОВ
ЖЕЛЕЗА И ХЛОРИДОВ НАТРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И
ТЕЛЛУРИДОВ ЗОЛОТА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный - 2019

Работа прошла апробацию на кафедре прикладной физики
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Оганов Артем Ромаевич,
д.ф.-м.н., профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской Академии Наук.

Защита состоится 20.12.2019 в 10:00 на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.07.002 по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета)
<https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена «09» октября 2019 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п.3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Благодаря развитию численных методов и непрерывному росту компьютерных мощностей в последние два десятилетия роль численных экспериментов в физике конденсированного состояния значительно возросла. В настоящее время они представляют собой мощный исследовательский инструмент, позволяющий не просто дополнить реальные эксперименты, а зачастую и предвосхитить их. Особенно актуально это при исследованиях в области химии и физики высоких давлений. Яркий пример – компьютерное предсказание [Duan и др., 2014], а затем экспериментальный синтез [Drozdov и др., 2014; Drozdov и др., 2015] сверхпроводника H_3S с критической температурой 203 К при давлении 150 ГПа.

В данной работе представлены результаты использования методов компьютерного моделирования для исследования нескольких неорганических систем при разных условиях: Au-Te при атмосферном давлении [Streltsov и др., 2018], Fe-S в диапазоне давлений от 100 до 400 ГПа [Bazhanova и др., 2017; Shorikov и др., 2018] и Na-Cl в диапазоне давлений от 0 до 300 ГПа.

Золото является очень инертным элементом, который образует относительно мало соединений. Среди них уникальный материал – минерал калаверит, AuTe_2 . Это единственное природное соединение золота, из которого можно добывать золото в промышленных масштабах, и, что более интересно, это редкий пример природного минерала с несоизмерной кристаллической структурой [Tunell и Ksanda, 1935]. Кроме того, это одна из немногих систем на основе Au, которая становится сверхпроводящей (при повышении давления или путём допирования Pd или Pt) [Kitagawa и др., 2013; Reithmayer и др., 1993]. В рамках данной работы был проведён эволюционный поиск стабильных соединений в системе Au-Te, что позволило обнаружить ранее неизвестное стабильное соединение AuTe. Также на основе расчётов из первых принципов была построена теоретическая модель,

объясняющая необычные свойства калаверита с помощью феномена отрицательной энергии зарядового переноса и самодопирования [Khomskii, 2001].

Система Fe-S представляет большой интерес для геофизики, так как сера – один из вероятных кандидатов на роль лёгкого элемента в составе внутреннего ядра Земли и планет земного типа. Поведение этой системы при высоких давлениях неоднократно изучалось. Однако однозначного ответа о присутствии серы и процентном содержании других элементов во внутреннем ядре Земли получено не было. В рамках данной работы был проведён эволюционный поиск термодинамически стабильных сульфидов железа в диапазоне давлений от 100 до 400 ГПа. Затем полученные результаты были проанализированы и вместе с имеющимися данными для систем Fe-Si, Fe-O, Fe-C, Fe-H использованы для построения моделей состава внутреннего ядра Земли.

В дополнение к этому была исследована причина несоответствия между экспериментальными и теоретическими результатами для сульфида железа, FeS при высоком давлении. Расчёты в рамках теории функционала плотности предсказывают стабильность фазы *Pmmn*-FeS (с искаженной структурой каменной соли) при давлениях выше 120 ГПа [Bazhanov и др., 2017; Ono и др., 2008]. Однако экспериментально наблюдалась фаза со структурой типа CsCl [Sata и др.; 2008], которая согласно теоретическим расчётам методами теории функционала плотности не должна быть стабильной. В рамках данной работы было продемонстрировано, что это несоответствие устраняется при более точном учёте электронных корреляций и энтропийных эффектов.

Хлорид натрия является одной из наиболее изученных химических систем. В традиционной химии это стандартный пример ионного кристалла и правил зарядового обмена, согласно которым только состав NaCl может быть стабильным при нормальных условиях. Однако в 2013 году теоретически и экспериментально было показано [Zhang и др., 2013], что под давлением в этой системе (а также родственной системе K-Cl [Zhang и др., 2016]), возникает много новых стабильных

соединений, причём природа этих соединений ещё не вполне ясна [Saleh и Oganov, 2016]. В рамках данной работы фазовая диаграмма системы Na-Cl была изучена ещё раз с помощью усовершенствованных теоретических методов. На основе полученных результатов был построен окончательный вариант фазовой диаграммы Na-Cl при высоких давлениях в обобщённом градиентном приближении (GGA) и мета-обобщённом градиентном приближении (meta-GGA). Также были предсказаны и описаны две новые фазы *Cmca*-Na₃Cl и *P-3c1*-NaCl₃.

Цели работы:

1. Исследование поведения систем Fe-S и Na-Cl при высоких давлениях, а также прояснения причин расхождения между теоретическими и экспериментальными данными для системы FeS.
2. Построить на основе полученных результатов для системы Fe-S модель внутреннего ядра Земли.
3. Исследование природы возникновения несоответствия структуры в минерале калаверите (AuTe₂) и поиск термодинамически стабильных фаз в системе Au-Te.

Для достижения данных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Поиск и описание термодинамически стабильных сульфидов железа в диапазоне давлений от 100 до 400 ГПа.
2. Построение моделей внутреннего ядра Земли на основе полученных данных о поведении системы Fe-S при давлениях, характерных для ядра Земли, с использованием результатов исследований для систем Fe-Si, Fe-O, Fe-C, Fe-H.
3. Подтверждение или опровержение предположения о том, что несоответствие между экспериментальными и теоретическими результатами о поведении системы FeS при высоких давлениях, может быть устранено путём учёта электронных корреляций и энтропийных эффектов.

4. Подтверждение или опровержение предположения о том, что возникновение несоразмерной структуры калаверита (AuTe_2) объясняется феноменом отрицательной энергии зарядового переноса и самодопированием.
5. Поиск и описание термодинамически стабильных теллуридов золота при атмосферном давлении.
6. Построение фазовой диаграммы системы Na-Cl в диапазоне давлений от 0 до 300 ГПа с учётом полученных ранее результатов для систем Na, Cl, Na-Cl и K-Cl.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. С помощью методов компьютерного моделирования были предсказаны при высоком давлении новые, ранее неизвестные структуры сульфидов железа.
2. На основе полученных результатов по моделированию сульфидов железа при высоком давлении и опубликованных ранее данных по гидридам, оксидам, карбидам и силицидам железа предложены модели внутреннего ядра Земли.
3. Показано, что расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами для поведения системы FeS при высоком давлении устраняется при учёте энтропийных эффектов и электронных корреляций. Построена фазовая диаграмма системы FeS при высоких давлениях и температурах. Предложен метод синтеза *Pmnm*-фазы FeS.
4. Дано объяснение причинам возникновения несоразмерной структуры минерала калаверита (AuTe_2), а также теоретически предсказано ранее неизвестное соединение AuTe.
5. Построена фазовая диаграмма системы Na-Cl при высоких давлениях, предсказаны две ранее неизвестные высокобарные кристаллические фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты для систем Fe-S и Na-Cl, полученные в ходе выполнения диссертационной работы имеют фундаментальный характер и важны для дальнейших исследований в области химии и физики высоких давлений. В

частности, представлена наиболее точная фазовая диаграмма фундаментально важной системы Na-Cl.

Кроме того, в ходе исследования калаверита (AuTe_2) была построена модель, объясняющая возникновение в нём несоразмерной модуляции. Данная модель хорошо согласуется с полученными ранее экспериментальными результатами. Также на основе этой модели был предложен необычный механизм возникновения сверхпроводимости в этом материале.

Методология и методы исследования:

Поиск стабильных соединений проводился с помощью эволюционного алгоритма USPEX [Oganov и Glass, 2006; Oganov и др., 2011; Lyakhov и др., 2013]. Расчёт энергий в ходе глобальной оптимизации проводился с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [Kresse и Furthmüller, 1996; Kresse и Hafner, 1993; Kresse и Hafner, 1994]. Расчёт фононной дисперсии и плотности состояний фононов осуществлялся с помощью пакета Phonopy [Togo и др., 2008; Togo и Tanaka, 2015]. Для построения фазовых диаграмм в координатах состав-давление использовались собственные программы.

Положения, выносимые на публичное представление:

1. В диапазоне давлений от 100 ГПа до 400 ГПа и $T = 0$ К в системе Fe-S стабильны только три соединения: Fe_2S ($Pnma$), FeS ($Pnma$, $Pm\bar{m}n$) и FeS_2 ($C2/m$).
2. Только 4 модели внутреннего ядра Земли и некоторые их линейные комбинации (в особенности, моделей (c) и (d)) удовлетворяют необходимому значению средней атомной массы 49,3 и известным данным о плотности внутреннего ядра: (a) 86%(Fe+Ni) + 14%C, (b) 84%(Fe+Ni) + 16%O, (c) 84%(Fe+Ni) + 7%S + 9%H, (d) 85%(Fe+Ni) + 6%Si + 9%H, (в мол. %).
3. Высокобарная фаза FeS со структурой типа CsCl стабилизируется за счёт температуры и электронных корреляций и не имеет поля стабильности при T

= 0 К. При понижении температуры она переходит в $Pm\bar{m}n$ -FeS. Благодаря этому разрешено наблюдавшееся несоответствие между теорией и экспериментом.

4. Несоразмерная модуляция структуры минерала калаверита ($AuTe_2$) возникает за счёт феномена отрицательной энергии зарядового переноса и самодопирования, приводящих к возникновению зарядового диспропорционирования. Предположительно на этом также основан механизм возникновения сверхпроводимости в этом материале.
5. При нормальных условиях в системе Au-Te стабильны три соединения AuTe, $AuTe_2$ и $AuTe_3$. Соединение AuTe предсказано впервые и ранее не наблюдалось экспериментально.
6. В диапазоне давлений от 0 до 300 ГПа в системе Na-Cl стабильны 7 соединений: $NaCl_7$ ($Pm\bar{3}$), $NaCl_3$ ($Pnma$, $P-3c1$, $Pm-3n$), $NaCl$ ($Pm-3m$), Na_4Cl_3 ($R-3$), Na_3Cl_2 ($P4/m$), Na_2Cl ($Cm\bar{m}m$, $Im\bar{m}m$), Na_3Cl ($P4/m\bar{m}m$, $Cmca$, $R-3m$). Ранее предсказанная структура $P2_1/c$ - Na_3Cl является метастабильной, вместо неё в приближении meta-GGA (SCAN) стабильна $Cmca$ - Na_3Cl . Однако в расчётах GGA структура $Cmca$ - Na_3Cl предсказана как метастабильная, но более устойчивая по сравнению с $P2_1/c$ - Na_3Cl . Эта структура является металлом с псевдощелью на уровне Ферми. Также предсказан новый полупроводник $P-3c1$ - $NaCl_3$. Фаза $P-3c1$ - $NaCl_3$ является искажением $Pm-3n$ - $NaCl_3$ и стабильна при низких давлениях в первую очередь за счёт перехода Пайерелса, который подавляется с ростом давления.

Степень достоверности и апробация полученных результатов.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью между полученными теоретическими результатами и ранее известными экспериментальными результатами (рентгеноструктурным анализом, фотоэлектронной спектроскопией, атомно-абсорбционной спектроскопией в рентгеновском диапазоне). Кроме того, использованные в рамках данной работы

методы неоднократно успешно использовались для исследования и предсказания кристаллических структур.

Результаты диссертации были опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, а также представлены на научных семинарах в МФТИ, Сколтехе, ИФВД РАН, Университете штата Нью-Йорк в Стоуни-Брук и на следующих конференциях:

1. Международная научная конференция "Наука будущего", Санкт-Петербург, 2014
2. V annual RASA-USA Conference, Бостон, 2014
3. Конференция "Новые подходы в дизайне материалов", Москва, 2014
4. Конференция The Future of Biomedicine 2015, Владивосток, Россия
5. 11th USPEX workshop, Варенна, Италия, 2016
6. The Inaugural Symposium for "Computational Materials Program of Excellence", Москва, 2019

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность, научная новизна и практическая значимость задач, решаемых в работе. Сформулированы цели работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации является обзорной и посвящена основным методам, используемым в данной работе. Эта глава состоит из двух частей. **Первая из них (1.1)** посвящена основному методу атомистического моделирования, применённому в данной работе, – теории функционала плотности (density functional theory, DFT). В данном разделе приведено краткое введение в теорию, в рамках которого рассказывается о теоремах Хоэнберга-Кона, уравнениях Кона-Шэма, описываются различные приближения для обменно-корреляционной энергии, базисные функции и псевдопотенциалы.

Вторая часть обзора (1.2) посвящена описанию эволюционного алгоритма USPEX, который использовался в данной работе для поиска термодинамически стабильных составов и структур. Приведена и описана схема его работы, в частности рассказано об особенностях работы вариационных операторов и fingerprint-функции. Отдельная часть раздела посвящена расчётам с переменным составом, в частности, концепции термодинамической выпуклой оболочки.

Также данная глава содержит **Приложение**, посвященное особенностям предсказания кристаллических структур молекулярных кристаллов. **Во введении Приложения** даётся краткое описание постановки задачи, актуальности исследования молекулярных кристаллов, а также рассказывает об их особенностях по сравнению с атомарными кристаллами. **Раздел П2** посвящён отличиям процедуры предсказания молекулярных кристаллов в рамках работы алгоритма USPEX [Zhu и др., 2012]. В частности, приводится описание ключевых этапов подготовки и проведения расчёта.

В разделе П3 приводятся результаты предсказания кристаллических структур и кристаллогидратов для 3 лекарственных молекул: 4-аминопиридина, деферипрона, карглумовой кислоты.

Для льда, 4-аминопиридина и карглумовой кислоты успешно воспроизведены экспериментальные структуры. В открытом доступе нет данных о кристаллической структуре деферипрона. Самая устойчивая кристаллическая структура, найденная в данном исследовании, имеет триклинную пространственную группу *P-1*. Параметры всех предсказанных кристаллических и их сравнение с экспериментальными данными приводятся в таблицах **Приложения**.

Затем рассмотрены результаты предсказания стабильных кристаллогидратов. Только для 4-аминопиридина был обнаружен стабильный кристаллогидрат с составом 1:5 с пространственной группой симметрии *Cm*.

Стабильность кристаллического пентагидрата 4-аминопиридина была косвенно подтверждена в эксперименте: данные масс-анализа показали на то, что стехиометрия синтезированного кристалла в точности равна 1:5, что соответствует результатам теоретического предсказания. Однако кристаллогидрат начинает терять воду при контакте с воздухом, поэтому проверить его структуру с помощью рентгеноструктурного анализа не удалось.

В главе 2 данной работы представлены результаты моделирования фазовой диаграммы системы Fe-S при высоком давлении и предложенные на основе этих результатов модели ядра Земли. Отдельное внимание уделено исследованию фазовой диаграммы FeS при высоких давлениях и температурах, полученные в итоге результаты позволили разрешить несоответствие между экспериментальными и теоретическими данными.

Глава начинается с краткого обзора по изучению системы Fe-S. Интерес к изучению системы Fe-S обусловлен прежде всего тем, что сера – один из наиболее вероятных кандидатов на роль лёгкого элемента в составе железных ядер Земли и планет земной группы. Предполагается, что в составе ядра содержится порядка 10-20 мол.% лёгких элементов, и основные кандидаты на эту роль – S, Si, O, C и H [Poirier, 2000]. Углерод, кислород и водород являются наиболее вероятными компонентами ядра, что обусловлено распространённостью этих элементов в Солнечной системе. Однако имеющиеся свидетельства за и против основываются на большом количестве предположений и экстраполяций, поэтому статус серы как возможного лёгкого легирующего элемента в составе земного ядра остаётся неопределённым. Одной из целей данного исследования являлось прояснение этого статуса.

Отдельно в работе было рассмотрено поведение сульфида железа (FeS) при высоких давлениях и температурах. Ранее с помощью квантово-химических расчётов был предсказан переход из моноклинной фазы FeS в фазу со структурой типа CsCl (B2) с группой симметрии $Pm-3m$ [Martin и др, 2001]. Это переход был

зафиксирован экспериментально при 1300 К и 186 ГПа [Sata и др., 2008]. Однако согласно последующим теоретическим предсказаниям [Ono и др., 2008], стабильной является структура с группой симметрии $Pm\bar{m}n$, тогда как CsCl-подобная структура метастабильна при 0 К.

В рамках данной работы было предположено, что CsCl-фаза стабилизируется тепловыми эффектами или за счёт корреляционных эффектов. Чтобы подтвердить это, была вычислена свободная энергия Гиббса и построена (P,T)-фазовая диаграмма для системы FeS при высоких давлениях и температурах.

Далее приведены методические особенности расчётов, проведённых для решения поставленных задач по исследованию системы Fe-S при высоких давлениях. Отдельное внимание уделено рассмотрению расчётов методами динамической теории среднего поля, применявшейся в сочетании с теорией функционала плотности для учёта электронных корреляций (DFT+DMFT), а также расчётам плотности состояний фононов, применявшихся для учёта тепловых эффектов.

Затем представлены результаты исследования поведения системы Fe-S при высоких давлениях. Раздел начинается со сравнения теоретического и экспериментального уравнений состояния чистой серы, чистого железа и FeS, демонстрирующих хорошее согласие между теорией и экспериментом. Затем рассмотрены результаты предсказания термодинамически стабильных составов и структур в системе Fe-S.

В интервале давлений, рассмотренных в данной работе, области стабильности существуют только для трёх соединений: FeS₂, FeS, и Fe₂S, параметры их кристаллических структур, а также их описание приведены в работе. На рисунке 1 представлены полученные в ходе расчётов выпуклые оболочки для системы Fe-S при разных давлениях, а также построенная на их основе фазовая диаграмма состав-давление. В ходе расчётов фононной дисперсии была

подтверждена динамическая стабильность всех предсказанных структур в интервалах давлений, соответствующих их областям стабильности.

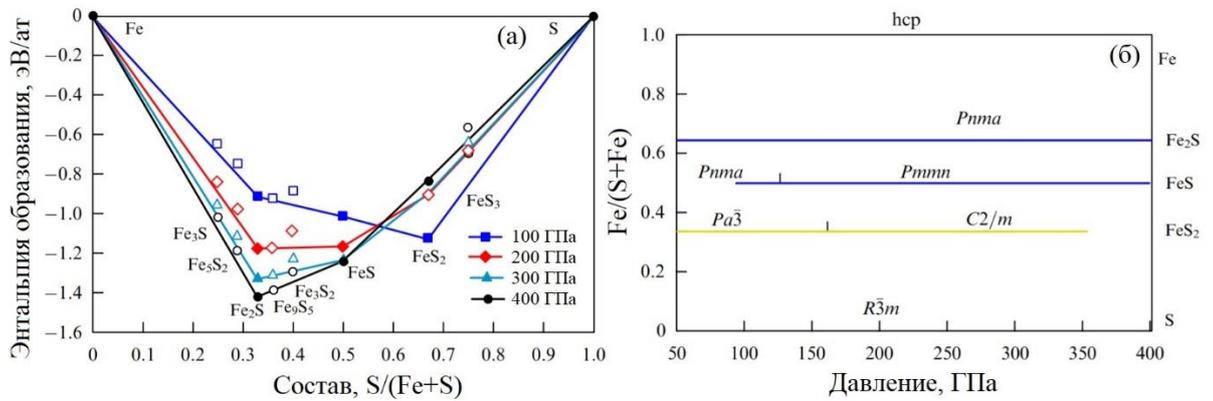


Рис. 1. Термодинамические характеристики системы Fe-S: (а) графики выпуклой оболочки при разных давлениях и нулевой температуре и (б) фазовая диаграмма состав-давление ($T = 0$ К).

Отдельно внимание уделено рассмотрению вопроса о том, что при декомпрессии до 20 ГПа структура *Ptmm* спонтанно переходит к искажённую структуру макинавита (пространственная группа *Ptmm*), которая затем переходит в неискажённый макинавит (пространственная группа *P4/nmm*) при 15 ГПа. Был предложен возможный способ синтеза предсказанной *Ptmm*-фазы путём простого сжатия макинавита.

Следующий раздел посвящён подробному рассмотрению фазовой диаграммы FeS при высоких давлениях и температурах. Для учёта корреляционного вклада были проведены расчёты методом DFT+DMFT. Затем полученные результаты для электронной корреляции были объединены с результатами фоновых расчётов для вычисления свободных энергий Гиббса и построения фазовой диаграммы в (P,T)-координатах, которая представлена на рисунке 2.

Результаты DFT + DMFT значительно ближе к экспериментальным условиям получения CsCl-подобной фазы (~ 186 ГПа и ~ 1300 К). Экспериментальный результат всё ещё находится в области устойчивости *Ptmm* фазы на

представленной фазовой диаграмме, даже с поправкой на ошибку (≥ 300 K) в экспериментальных данных, вызванную температурным градиентом при лазерном нагреве ячейки с алмазными наковальнями. Предположительно, это несоответствие может быть исправлено путем умеренной корректировки локального параметра Хаббарда U и внутриатомного обмена Хунда J_H .

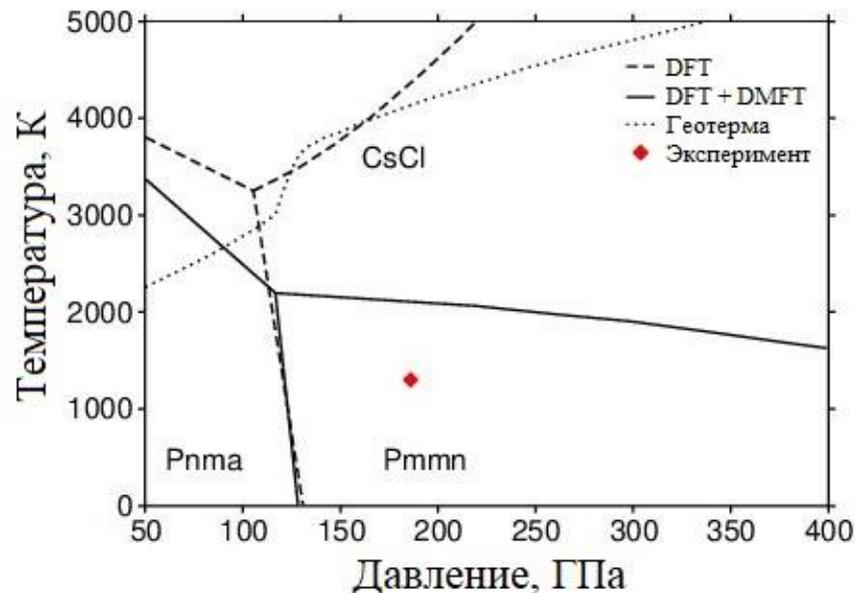


Рис. 2. Фазовая диаграмма, рассчитанная в рамках методов DFT и $DFT + DMFT$, включающая колебательные эффекты. Для справки также показана геотерма (пунктиром). Экспериментальная точка фазы типа $CsCl$ [Sata и др., 2008] отмечена красным ромбом.

Глава завершается описанием построенных на основе проведённых расчётов моделей ядра Земли. Используя вычисленные уравнения состояний, было определено количество серы и кремния, необходимое для объяснения наблюдаемой плотности внутреннего ядра, и установлено, что оно должно составлять около 12, 10 и 16 мол.%, соответственно. Это было сделано путём согласования наблюдаемой плотности внутреннего ядра с плотностью смеси ГПУ-Fe и стабильных сульфидов, силицидов, карбидов, оксидов и гидридов.

Были предложены четыре возможные модели состава внутреннего ядра Земли (в мол. %):

$$(a) 86\%(\text{Fe}+\text{Ni}) + 14\%\text{C},$$

(b) 84%(Fe+Ni) + 16%O,

(c) 84%(Fe+Ni) + 7%S + 9%H,

(d) 85%(Fe+Ni) + 6%Si + 9%H.

Линейные комбинации моделей (c) и (d), а возможно также (a) и (b), также допустимы. Из экспериментов известно, что модель (a) объясняет не только плотность и среднюю атомную массу для внутреннего ядра, но и скорости сейсмических волн и аномальный модуль Пуассона. Для моделей (b-d) еще только предстоит оценить эти свойства. Для всех четырех моделей также необходимо проверить согласие со свойствами жидкого внешнего ядра.

В главе 3 представлено исследование фазовой диаграммы системы Na-Cl при высоком давлении. **Глава начинается с обзора данной темы исследования.** В 2013 году было экспериментально и теоретически показано [Zhang и др., 2013], что при повышенном давлении в этой системе, а также в родственной ей системе K-Cl [Zhang и др., 2016], образуется большое количество новых соединений, которые не вписываются в классические правила. После этого была проведена работа по построению теоретических правил, способных объяснить образование новых высокobarных фаз в системах A_xH , где A – это щелочной металл (Li, Na, K итд.), H – галоген, а $x > 1$ [Saleh и Oganov, 2016]. Тем не менее, несмотря на полученные результаты, природа этих соединений еще не до конца ясна.

Чтобы обобщить эти результаты, был построен уточненный и окончательный вариант фазовой диаграммы Na-Cl в диапазоне давлений от 0 до 300 ГПа и с помощью усовершенствованных теоретических методов в приближениях GGA и meta-GGA (функционал SCAN). По результатам этих расчётов были теоретически предсказаны и описаны две новые фазы *Стса*- Na_3Cl и *P-3c1*- $NaCl_3$.

Далее в главе приведено описание методики расчётов. Для построения фазовой диаграммы были учтены все ранее описанные в литературе структуры хлоридов натрия, хлора, натрия и калия.

После рассмотрения методов представлены построенные фазовые диаграммы в приближениях GGA и meta-GGA (рис. 3 и 4 соответственно). Для большинства фаз в приближении GGA наблюдаются лишь небольшие изменения полей устойчивости по сравнению с предыдущими результатами [Saleh и Oganov, 2016]. Однако имеются заметные различия в приближении meta-GGA (SCAN) для натрия, хлора, Na_3Cl , NaCl_3 , и NaCl_7 .

Удивительно, но в расчётах SCAN не наблюдается фазовый переход из оцк в гцк структуру Na. Вместо этого согласно результатам meta-GGA получается, что оцк структура будет стабильнее на несколько мэВ/ат во всем диапазоне давлений от 0 до 100 ГПа. При этом в рамках GGA давление перехода предсказано равным 70 ГПа, что близко к экспериментальному значению 65 ГПа [Hanfland и др., 2002]. Давление следующего перехода в структуру cI16 в приближении meta-GGA составляет 85 ГПа, что несколько занижено по сравнению с опубликованными экспериментальными результатами 103 – 108 ГПа [Hanfland и др., 2002; Ma и др., 2009; Ong и др., 2013]. Однако с повышением давления картина меняется, и давления последующих фазовых переходов из cI16 в tI19 (103 ГПа) и из tI19 в hP4 (215 ГПа) находятся в хорошем согласии с экспериментом, особенно для первого перехода [Ma и др., 2009].

Для хлора в приближении GGA наблюдается следующая последовательность переходов: $\text{Cmce}_{135} \rightarrow \text{oF20}_{138} \rightarrow \text{oC12}_{143} \rightarrow \text{oF28}_{160} \rightarrow \text{C2/m}_{190} \rightarrow \text{Immm}$. В то же время в результатах SCAN структура oF20 предсказана метастабильной, а остальные фазовые переходы смещены вверх приблизительно на 50-60 ГПа: $\text{Cmce}_{182} \rightarrow \text{oF20}_{190} \rightarrow \text{oF28}_{205} \rightarrow \text{C2/m}_{250} \rightarrow \text{Immm}$. Этот результат находится в лучшем согласии с экспериментальными данными, согласно которым переход из Cmce в C2/m наблюдается при 210 ГПа. В обоих приближениях предсказана также стабильность аппроксимантов несоразмерной фазы, что может объясняться ошибками расчётов DFT или температурными эффектами.

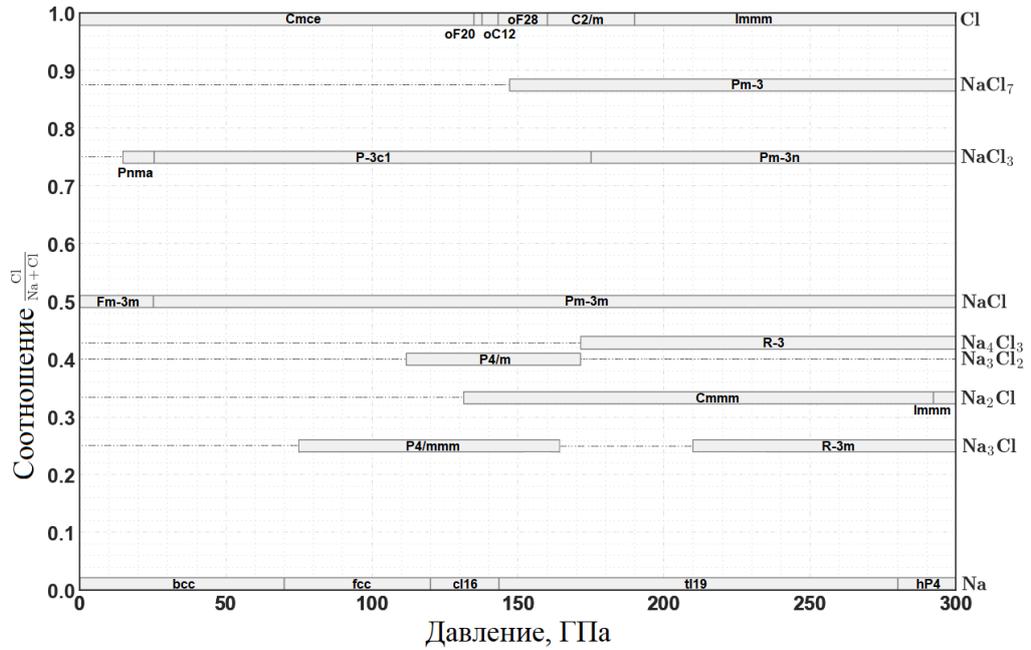


Рис. 3. Фазовая диаграмма “состав-давление” системы Na-Cl в приближении GGA

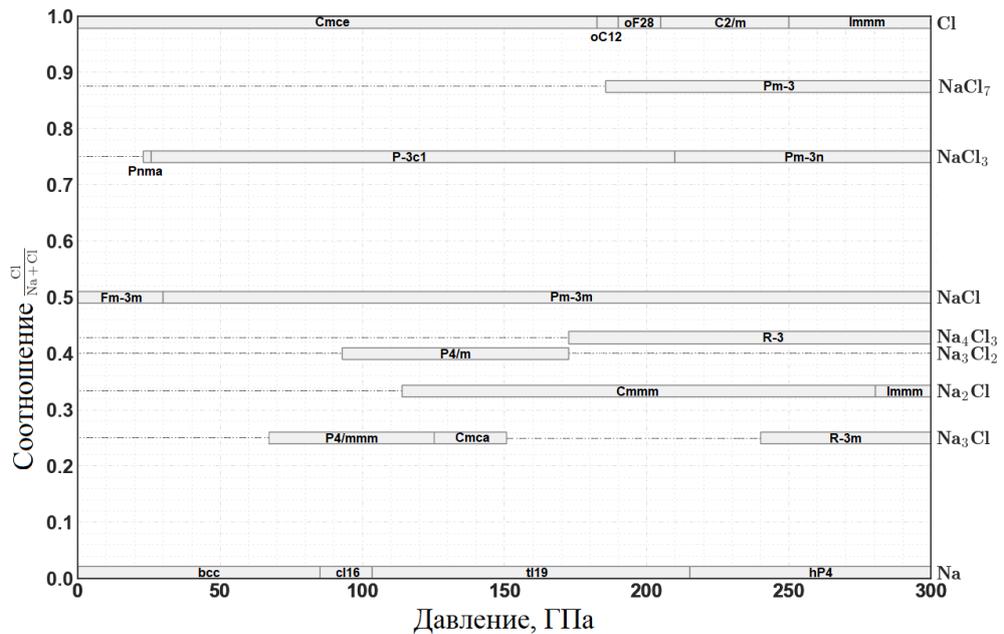


Рис. 4. Фазовая диаграмма “состав-давление” системы Na-Cl в приближении SCAN

Для остальных фаз отличия следующие. Поле стабильности структуры $P4/mmm$ - Na_3Cl смещено в сторону более низких давлений. Фаза $Cmca$ - Na_3Cl метастабильна в приближении GGA, тогда как результаты SCAN предсказывают её стабильность в диапазоне давлений от 126 – 152 ГПа. Поле стабильности фазы $R-3m$ - Na_3Cl поднялось с 210 ГПа в GGA до 240 ГПа. Аналогичная тенденция

наблюдается и для NaCl_7 : поле стабильности этой фазы сместилось в сторону более высоких давлений на ~ 40 ГПа.

Также было предсказано два новых соединения: $\text{Smca-Na}_3\text{Cl}$ и $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$. $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$ является стабильным в обоих приближениях, тогда как $\text{Smca-Na}_3\text{Cl}$ в приближении GGA является метастабильным, а в meta-GGA – стабильным. По результатам фоновых расчётов обе являются динамически стабильными.

Фаза $\text{Smca-Na}_3\text{Cl}$ получена после точной релаксации и последующей симметризации структуры $P2_1/c\text{-Na}_3\text{Cl}$, это также металл с псевдощелью на уровне Ферми. $\text{Smca-Na}_3\text{Cl}$ – слоистая структура, состоящая из слоёв натрия и хлора, уложенных в следующем порядке: два слоя Na, слой Cl, два слоя Na, слой Cl итд.

$P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$ – ранее известная структура, наблюдавшаяся в системе K-Cl [Zhang и др., 2013]. Однако для Na-Cl она не была обнаружена ранее. $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$ близка структуре $Pm\text{-}3n\text{-NaCl}_3$ и состоит из искаженных икосаэдров NaCl_{12} . Отдельно рассмотрен вопрос о фазовом переходе между $Pm\text{-}3n\text{-NaCl}_3$ и $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$, механизм которого обусловлен в первую очередь искажением Пайерлса [Hoffmann, 1988].

Глава 4 посвящена исследованию причин возникновения несоразмерной модуляции в калаверите (AuTe_2), а также результатам моделирования фазовой диаграммы системы Au-Te при атмосферном давлении.

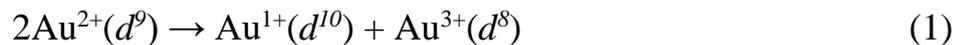
Глава начинается с обзора исследования калаверита, который является одним из немногих природных материалов, обладающих несоразмерной кристаллической структурой. Несоразмерные кристаллические структуры относятся к аперриодическим или квазипериодическим кристаллам. Такие кристаллы не обладают трёхмерной (3D) трансляционной симметрией. Помимо кристаллических структур с несоразмерной модуляцией к таким кристаллам относятся также фазы с несоразмерными подрешётками и квазикристаллы.

Первоначальное предположение о механизме возникновения несоразмерности в калаверите состояло в том, что на поверхности Ферми присутствует нестинг, что, в свою очередь, приводит к образованию волны зарядовой плотности (charge density wave, CDW). Однако согласно результатам расчётов зонной структуры нестинг поверхности Ферми у калаверита отсутствует [Krutzen и Inglesfield, 1990; Gonze и др., 2000].

Было предложено другое объяснение, основанное на валентном диспропорционировании в $\text{Au}^{2+}(\text{Te}_2)^{2-}$ [Schutte и de Boer, 1988]: нестабильность валентного состояния Au^{2+} приводит к валентному диспропорционированию на Au^{1+} и Au^{3+} . Несоразмерность волны зарядовой плотности связана с треугольной решеткой, которую образуют ионы Au в AuTe_2 . Эта решетка не может быть разбита на две подрешётки без потери симметрии, и в результате структурная фрустрация может привести к несоразмерной модуляции. Однако эксперименты показали, что, по-видимому, электронная конфигурация всех ионов Au одинакова и близка к Au^{1+} [Triest и др., 1990; Ettema и др., 1994].

В основе данного исследования лежит гипотеза о том, что AuTe_2 является системой с отрицательной энергией зарядового переноса (charge transfer, CT) [Khomskii, 2001], причём все дырки преимущественно находятся в $5p$ -зонах Te. Таким образом необычные свойства AuTe_2 действительно связаны с нестабильностью состояния Au^{2+} по отношению к диспропорционированию заряда.

Однако согласно предложенной модели реакция



на самом деле должна быть визуализирована как



где \underline{L} – дырка на лиганде.

Эта модель подтверждена в ходе *ab initio* расчётов, результаты которых приводятся далее в данной главе.

Затем рассматривается методика расчётов, проведённых в данном исследовании. **После чего** приведено описание полученных результатов моделирования калаверита.

В этой части главы последовательно описаны этапы численного эксперимента, результаты которого убедительно доказывают выдвинутую гипотезу о возникновении несоразмерной модуляции в калаверите.

Для проведения расчётов была построена аппроксимация несоразмерной структуры в виде кристаллической структуры минерала сильванита, AuAgTe_4 , с заменой атомов Ag на Au. Далее эта структура обозначена как $\text{AuAu}'\text{Te}_4$. Результаты релаксации этой структуры показали, что она стабильна и образована ионами Au в разной координации. Это доказывает, что искажение усреднённой структуры соответствующей волной зарядовой плотности (в данном случае соразмерной параметрам ячейки) даёт существенный выигрыш по энергии. Результаты поиска термодинамически стабильных структур в системе AuTe_2 с помощью эволюционного алгоритма USPEX подтверждают, что структура $\text{AuAu}'\text{Te}_4$ имеет самую низкую энергию.

Затем был проведён анализ заполненности $5d$ -орбиталей Au в структуре $\text{AuAu}'\text{Te}_4$, который продемонстрировал, что оба иона Au имеют валентность равную $1+$. Однако это противоречит результатами структурной релаксации, согласно которым ионы Au находятся в двух разных координациях.

Чтобы разрешить это противоречие, были изучены распределение зарядовой плотности и плотность состояний в $\text{AuAu}'\text{Te}_4$ (рис. 5). В обоих случаях было показано, что дырки от лиганда вносят значительный вклад в волновую функцию основного состояния. Это соответствует системе с отрицательной энергией зарядового переноса. Локальная электронная структура ионов Au в этом случае как раз и будет соответствовать степени окисления $1+$ для всех ионов Au.

Чтобы окончательно подтвердить выдвинутую гипотезу были проведены модельные расчёты, в которых $5d$ -зоны Au были искусственно сдвинуты по энергии. В результате чего стабильной становится высокobarная фаза $P-3m1$ с эквивалентными ионами Au. Также был рассчитана дисперсия фононов в AuTe_2 . Было обнаружено, что при декомпрессии высокobarной фазы $P-3m1$, некоторые фононные частоты становятся мнимыми при несоразмерных волновых векторах $\vec{q} \approx 0,41\vec{a} + 0,5\vec{c}$ (где \vec{a} и \vec{c} соответствуют структуре $P-3m1$).

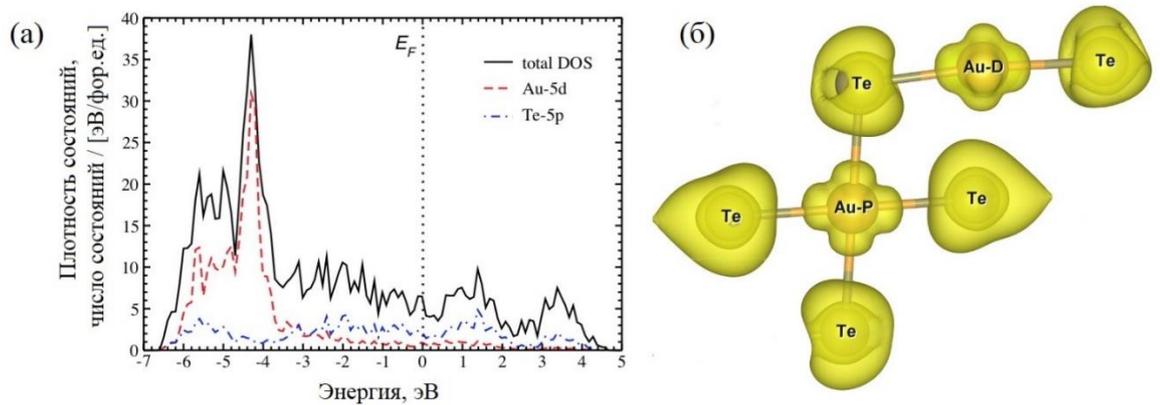


Рис. 5. (а) Полная и парциальная плотности состояний в приближении $GGA + SOC$ для структуры AuAuTe_4 (при экспериментальном объёме). (б) Плотность заряда, соответствующая самой верхней частично заполненной зоне (изоповерхность, соответствующая $0,003 e/\text{\AA}^3$). Показаны результаты расчётов $GGA + SOC$ для AuTe_2 в приближении отрелаксированной структуры AuAgTe_4 . Ионы Au, имеющие квадратную и линейную координацию, обозначены как Au-P и Au-D соответственно.

Далее в главе рассмотрен вопрос о связи между пропущенной валентностью и валентным диспропорционированием Au^{2+} , возникающих в связи с отрицательной энергией зарядового переноса с самодопированием, и механизмом сверхпроводимости в AuTe_2 под давлением или с допированием. Из уравнения реакции (2) следует, что существует тенденция к образованию пар дырок, иными словами, есть эффективное притяжение между дырками. Таким образом в рамках предложенной модели получается естественный механизм образования куперовских пар, приводящих к сверхпроводимости.

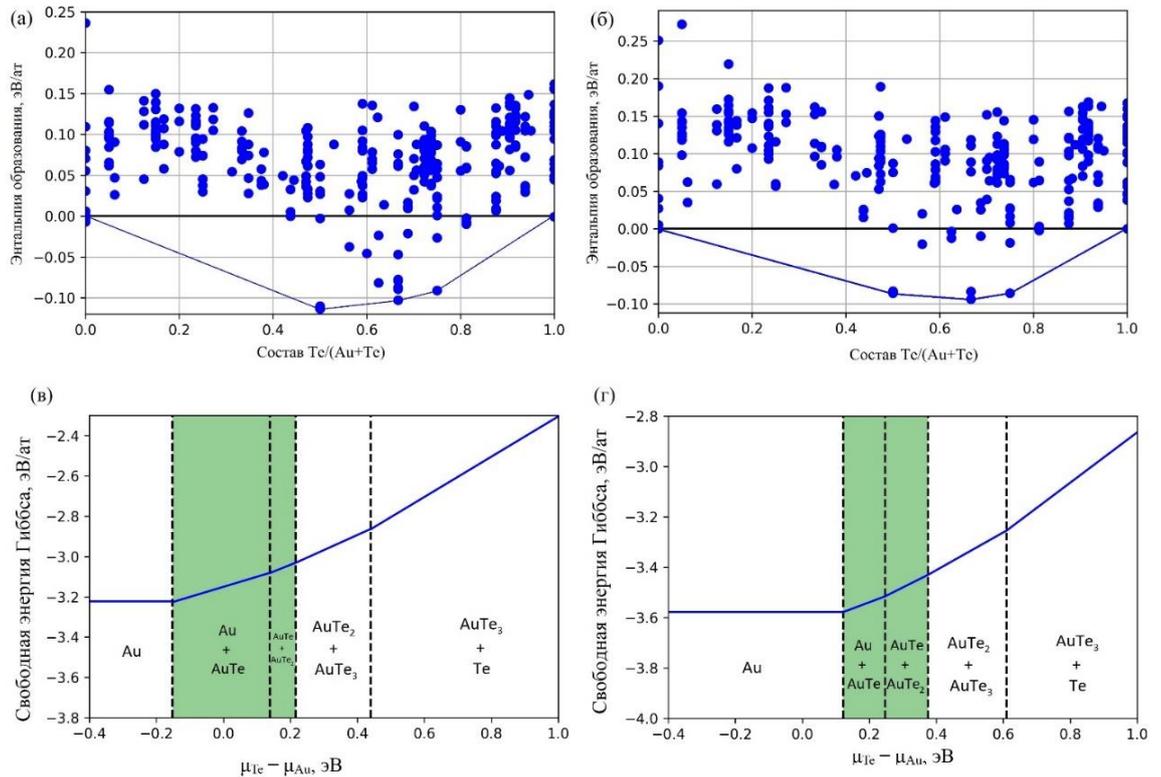


Рис. 6. Графики термодинамических выпуклых оболочек и зависимости свободной энергии Гиббса от химического потенциала μ для системы Au – Te с различными концентрациями Te в приближениях GGA (а и в) и GGA+SOC (б и г).

Затем в главе описаны результаты предсказания термодинамически стабильных составов и структур для всей системы Au–Te при нормальном давлении с помощью алгоритма USPEX. На рис. 6 показаны термодинамические выпуклые оболочки и фазовая диаграмма системы Au–Te в приближениях GGA и GGA + SOC. Помимо наблюдаемых в эксперименте стабильных соединений, таких как AuTe₂ и AuTe₃ [Luo и др., 1964], предсказано ещё одно: AuTe с симметрией *C2/c*. Согласно результатам расчётов GGA+SOC AuTe является немагнитным металлом.

AuTe неизвестен экспериментально, однако существует минерал мутманнит AuAgTe₂ [Bindi и Cirigliani, 2004]. Согласно проведённым расчётам структура предсказанная USPEX, является существенно более стабильной, чем структура мутманнита (с заменой Ag на Au).

Итоги данного исследования

С помощью алгоритма USPEX установлено, что в диапазоне давлений от 100 ГПа до 400 ГПа и $T = 0$ К в системе Fe-S стабильны только три соединения: Fe_2S ($Pnma$), FeS ($Pnma$, $Pmmn$) и FeS_2 ($C2/m$). Установлено, что из стехиометрических соединений только Fe_2S может существовать в равновесии с железом во внутреннем ядре Земли.

На основе расчётов плотности состояний фононов и электронных корреляций методом DFT+DMFT установлено, что фаза FeS со структурой типа CsCl стабилизируется за счёт температуры и электронных корреляций. Благодаря этому разрешено наблюдавшееся несоответствие между теорией и экспериментом.

На основе расчётов уравнения состояния для этого соединения, а также с помощью ранее полученных результатов для других систем, были построены модели внутреннего ядра. Только 4 модели внутреннего ядра Земли и некоторые их линейные комбинации (в особенности, моделей (c) и (d)) удовлетворяют необходимому значению средней атомной массы 49,3 и известным данным о плотности внутреннего ядра: (a) 86%(Fe+Ni) + 14%С, (b) 84%(Fe+Ni) + 16%О, (c) 84%(Fe+Ni) + 7%S + 9%Н, (d) 85%(Fe+Ni) + 6%Si + 9%Н, (в мол. %).

На основе результатов *ab initio* расчётов для системы Na-Cl в диапазоне давлений от 0 до 300 ГПа были построены фазовые диаграммы в приближениях GGA и meta-GGA. Согласно полученным результатам в этой системе стабильны 7 соединений: NaCl_7 ($Pm\bar{3}$), NaCl_3 ($Pnma$, $P\bar{3}c1$, $Pm\bar{3}n$), NaCl ($Pm\bar{3}m$), Na_4Cl_3 ($R\bar{3}$), Na_3Cl_2 ($P4/m$), Na_2Cl ($Cmmm$, $Immm$), Na_3Cl ($P4/mmm$, $Cmca$, $R\bar{3}m$). Ранее предсказанная структура $P2_1/c$ - Na_3Cl является метастабильной, вместо неё в приближении meta-GGA (SCAN) стабильна $Cmca$ - Na_3Cl . Однако в расчётах GGA структура $Cmca$ - Na_3Cl предсказана как метастабильная (хоть и более устойчивая по сравнению с $P2_1/c$ - Na_3Cl). Эта структура является металлом с псевдощелью на уровне Ферми.

Также предсказан новый полупроводник $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$. Установлено, что при декомпрессии $Pm\text{-}3n\text{-NaCl}_3$ переходит в $P\text{-}3c1\text{-NaCl}_3$, что обусловлено в первую очередь искажением Пайерлса, которое дестабилизирует моноатомные цепи Cl-Cl в $Pm\text{-}3n\text{-NaCl}_3$ при низких давлениях.

С помощью расчётов эволюционным алгоритмом USPEX для системы Au-Te было показано, что при нормальном давлении и нулевой температуре стабильны только три стехиометрических состава: AuTe, AuTe₂, AuTe₃. AuTe – это ранее неизвестный немагнитный металл, кристаллическая ячейка которого имеет пространственную группу симметрии $C2/c$.

Путём моделирования аппроксиманта несоразмерной структуры калаверита (AuTe₂) было установлено, что несоразмерная в нём возникает за счёт отрицательной энергии зарядового переноса и самодопирования, приводящих к возникновению зарядового диспропорционирования. Было высказано предположение, что этот же эффект приводит к возникновению сверхпроводимости в этом материале.

Список публикаций аспиранта:

По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ.

1. Bazhanova Z. G., Roizen V. V., Oganov A. R. High-pressure behavior of the Fe–S system and composition of the Earth’s inner core //Physics-Uspekhi. – 2017. – Т. 60. – №. 10. – С. 1025.
2. Shorikov, A. O., Roizen, V. V., Oganov, A. R., Anisimov, V. I. Role of temperature and Coulomb correlation in the stabilization of the CsCl-type phase in FeS under pressure //Physical Review B. – 2018. – Т. 98. – №. 9. – С. 094112.
3. Streltsov, S. V., Roizen, V. V., Ushakov, A. V., Oganov, A. R., Khomskii, D. I. Old puzzle of incommensurate crystal structure of calaverite AuTe₂ and predicted stability of novel AuTe compound //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2018. – Т. 115. – №. 40. – С. 9945-9950.