Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

На правах рукописи

ЛЕПЕШКИН Сергей Владимирович

Первопринципное исследование динамики решетки и плавления легких щелочных металлов при высоких давлениях

Специальность 01.04.02 – теоретическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук Успенский Юрий Алексеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Рыжов Валентин Николаевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

кандидат физико-математических наук Кулатов Эркин Турабаевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук

Защита диссертации состоится 22 апреля 2013 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Автореферат разослан 22 марта 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.023.02 доктор физико-математических наук, профессор

Я.Н. Истомин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Повышение внешнего давления вызывает значительные изменения свойств вещества. При сильном сжатии существенно уменьшаются расстояния между атомами, что приводит к изменению межатомного взаимодействия и перестройке самой кристаллической структуры. Как следствие, меняются физические и химические свойства вещества. Изучение этих явлений и их взаимосвязи позволяет более глубоко понять свойства конденсированного состояния, так как выдвигает на первый план те стороны явлений, которые мало заметны при нормальном давлении. Особый интерес вызывают недавние экспериментальные открытия новых фаз с необычными свойствами, образующихся при высоком давлении. Исследования поведения вещества при сжатии, в том числе происходящих в нем фазовых превращений и свойств фаз высокого давления имеют важное значение не только для фундаментальной физики твердого тела, но для материаловедческих и геофизических и приложений, а также для изучения астрофизических объектов.

Одним из примеров материалов, обнаруживающих при высоком давлении необычные свойства, являются щелочные металлы (ЩМ) [1]. При нормальных условиях ЩМ представляют собой простые s-металлы, имеющие один валентный электрон на атом. Их поверхность Ферми очень близка к сфере, а электронные свойства хорошо описываются моделью почти свободных электронов. Однако с ростом давления ситуация неожиданно меняется. Проведенные в последние 15–20 лет экспериментальные и теоретические исследования показали, что при повышении давления эти системы становятся необычайно сложными. Во-первых, в интервале давлений до 200 ГПа во всех ЩМ был открыт целый ряд структурных переходов из плотноупакованных высокосимметричных фаз в менее симметричные и менее компактные структуры. Электронная структура также претерпевает значительные изменения и не может быть описана в рамках модели квазисвободных электронов. В ряде случае с ростом давления возникает псевдощель на уровне Ферми и даже имеет место переход металл – диэлектрик.

Во-вторых, ЩМ с ростом давления проявляют необычные термодинамические свойства. Одно из самых ярких и неожиданных явлений — аномальное поведение кривых плавления в легких ЩМ литии и натрии. Как известно [2], аномальная кривая плавления имеет участки с отрицательным наклоном (уменьшение температуры плавления с ростом давления), где кристаллизация происходит с увеличением объема. Смена наклона кривой плавления означает существование максимума, в котором скачок объема между жидкостью и кристаллом равен нулю. При атмосферном давлении примерами таких аномальных веществ являются вода, Si, Bi, Ce и др. Также давно известен двойной максимум на кривой плавления

Сѕ, наблюдаемый в интервале давлений от 2 до 4 ГПа. Недавние экспериментальные исследования [3] продемонстрировали резкое падение температуры плавления Na от максимального значения 1000 К при ~30 ГПа до температур порядка комнатной при ~100 ГПа, т.е. более низких, чем точка плавления Na при атмосферном давлении (371 К). Натрий до сих пор остается единственной системой, в которой аномальное поведение кривой плавления наблюдается в столь широком диапазоне давлений и температур.

Позднее в Li также был экспериментально открыт [4] максимум на кривой плавления и последующее ее снижение до комнатных или, возможно, даже до более низких температур (~200 K) при 40 ГПа, что существенно ниже температуры плавления Li при атмосферном давлении, равной 454 K. Однако вид кривой плавления Li пока еще остается предметом дискуссий. Следует отметить, что в интервале давлений, где наблюдается аномальное плавление, в Li и Na происходят структурные переходы с одинаковой последовательностью основных фаз: из объемноцентрированной кубической (ОЦК) в гранецентрированную кубическую (ГЦК) и затем в низкосимметричную структуру c116. Фазовым границам отвечают тройные точки на кривой плавления, что, наряду с сильными качественными различиями электронных и фононных спектров этих фаз, значительно осложняет экспериментальный и теоретический анализ процесса плавления в Li и Na.

Сложный и многосторонний характер явлений, непосредственно связанных с плавлением при высоких давлениях (электронная структура, фононный спектр, тепловые колебания атомов, структурные переходы в твердой фазе), требует использовать для их анализа подход, описывающий эти явления на единой основе. Расчеты свойств конденсированного состояния «из первых принципов» являются наиболее естественной теоретической базой для такого анализа.

К моменту начала настоящих диссертационных исследований было опубликовано несколько работ, в которых были сделаны попытки рассчитать кривые плавления Na и Li при высоких давлениях. Вычисление температуры плавления производилось в них либо на основе расчетов фононных спектров из первых принципов [5, 6], либо с помощью первопринципной молекулярной динамики [6–8]. Однако общее согласие полученных результатов с экспериментом оказалось недостаточно хорошим, особенно при высоких давлениях. Следует отметить, что перечисленные работы не дают ясного представления о физических причинах аномального поведения кривых плавления Na и Li.

Сложившаяся ситуация сделала актуальным проведение комплексных первопринципных исследований электронных и фононных спектров, а также структурных фазовых переходов в Li и Na в широком интервале давлений и температур, что и составило содержание настоящей работы. Для понимания роли ангармонических взаимодействий было

выполнено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование поведения натрия вблизи температуры плавления. В отличие от первопринципных расчетов, выполняемых при $T=0~\mathrm{K}$, данное исследование акцентировало внимание на зависимости свойств твердого тела от температуры, что важно для применения первопринципных расчетов ко многим проблемам материаловедения. По этой причине выполненное в диссертации теоретическое исследование плавления легких ЩМ представляет интерес для широкого круга задач, выходящих за рамки физики высоких давлений.

Целью работы является всестороннее теоретическое изучение плавления легких ЩМ при высоких давлениях, выяснение его связи с электронной структурой и фононными спектрами ЩМ, а также с ангармонизмом колебаний кристаллической решетки.

Основными задачами исследования являлись:

- 1. Разработка теоретического подхода для исследования кривых плавления на основе первопринципных расчетов динамики решетки.
- 2. Применение разработанного подхода для расчета динамики решетки, кривых плавления и структурных переходов в Na и Li в широком диапазоне давлений и температур.
- 3. Исследование плавления Na методом первопринципной молекулярной динамики и сравнение результатов с квазигармоническим расчетом.
- 4. Разработка методики исследования динамики решетки на основе анализа пространственно-временных корреляций частиц по результатам молекулярно-динамического моделирования.
- 5. Применение разработанной методики для вычисления фононных спектров Na. Сравнение с результатами квазигармонического расчета с целью изучения роли ангармонизма.

Научная новизна работы

- 1. Разработан теоретический подход для исследования плавления при высоких давлениях на основе первопринципных расчетов фононных спектров в квазигармоническом приближении.
- 2. В рамках разработанного подхода впервые получено количественное описание сложного поведения кривой плавления Na в широком диапазоне давлений и температур. Сделан вывод, что для количественного описания кривой плавления Li необходим учет ангармонических эффектов.

- 3. Предсказано, что бо́льшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы лития по сравнению с ОЦК фазой должна приводить к скачку температуры плавления при 10 ГПа, что подтверждено в новых экспериментальных измерениях кривой плавления Li.
- 4. Впервые вычислена линия равновесия ОЦК и ГЦК фаз лития, поведение которой подтверждено новейшими экспериментальными исследованиями.
- 5. Установлено, что общий вид кривой плавления Na в ОЦК и ГЦК фазах объясняется поведением фононного спектра при сжатии, в частности, аномальное падение температуры плавления в интервале 30–100 ГПа обусловлено сильным смягчением поперечной фононной моды в ГЦК фазе.
- 6. Разработан способ исследования роли ангармонизма посредством сравнения результатов численного моделирования с квазигармоническим расчетом. Выполнено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование плавления Na и показано, что ангармонические взаимодействия слабо влияют на термодинамические свойства и динамику решетки Na вплоть до температур вблизи плавления.
- 7. Разработана методика исследования динамики решетки на основе анализа динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании. Впервые выполнен расчет фононных частот в ОЦК и ГЦК натрии методом первопринципной молекулярной динамики и показана их слабая зависимость от температуры.

Научная и практическая ценность результатов

В ходе выполнения диссертационных исследований был разработан подход, позволивший связать фононный спектр кристалла с его температурой плавления. Выполненные в настоящей работе первопринципные расчеты фононного спектра Na и Li в ОЦК и ГЦК фазах при различных степенях сжатия подтвердили эффективность такого подхода для анализа поведения температуры плавления в широком интервале давлений. Для более глубокого понимания роли ангармонизма проведено первопринципное молекулярнодинамическое моделирование поведения Na при температурах до 1000 К и давлениях до 100 ГПа, которое дало результаты, близкие к экспериментальным. Сравнение частот колебаний решетки, полученных с помощью молекулярно-динамического моделирования, с фононными спектрами, вычисленными в квазигармоническом приближении, позволило оценить вклад ангармонических взаимодействий в динамику решетки Na при высоких давлениях и температурах. Хорошее согласие результатов двух первопринципных подходов указывает на слабую роль ангармонизма в Na. К такому же выводу приводит и близкое совпадение плавления, определенных Использование температур ЭТИМИ двумя методами.

диссертационной работе описанных выше оригинальных подходов, а также проведение многочисленных первопринципных расчетов, установивших связь теории с экспериментом, определяет новизну полученных результатов. Разработанные методы вычисления температуры плавления важны для материаловедческих и геофизических исследований и определяют практическую значимость работы.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Разработан подход к вычислению температуры плавления на основе первопринципных квазигармонических расчетов динамики решетки и критерия Линдемана. Вычислены кривые плавления натрия и лития в ОЦК и ГЦК фазах. Теоретическая кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом в широком диапазоне давлений (0–100 ГПа) и температур (300–1000 К). Установлено, что аномальный вид кривой плавления натрия объясняется сильным смягчением поперечной моды Т1 при сжатии и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.
- 2. Показано, что при давлениях 0–5 ГПа и 10–30 ГПа рассчитанная кривая плавления Li согласуется с экспериментом, а в интервалах 5–10 ГПа и 30–40 ГПа из-за динамической нестабильности решетки (при T=0 K) необходим учет ангармонических эффектов. Построена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК в Li до 5 ГПа. Предсказано, что бо́льшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы по сравнению с ОЦК приводит к подъему кривой плавления при 10 ГПа, который является продолжением линии перехода ОЦК–ГЦК. Предложенный вид фазовой диаграммы Li до 10 ГПа подтверждается новейшими экспериментальными данными.
- 3. Выполнено первопринципное молекулярно-динамическое моделирование плавления Na с полным учетом ангармонизма. Вычисленная кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом и с нашим квазигармоническим расчетом, что указывает на малую величину ангармонических вкладов в термодинамические свойства Na вплоть до температур порядка температуры плавления.
- 4. Разработан способ расчета фононных спектров на основе анализа динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании. Полученные таким образом фононные частоты Na в различных точках p–T фазовой диаграммы хорошо согласуются с квазигармоническим расчетом и очень слабо зависят от температуры даже вблизи плавления. Это свидетельствует о слабом влиянии ангармонизма на динамику решетки Na как в области сильного смягчения фононных мод, так и при высоких температурах вблизи плавления.

Достоверность полученных результатов подтверждается их согласием с экспериментальными фазовыми диаграммами лития и натрия в широком диапазоне давлений и температур. Критерием достоверности является также согласие фононных спектров, амплитуд тепловых колебаний атомов и кривой плавления натрия, полученных в рамках двух независимых первопринципных подходов: расчета динамики решетки методом линейного отклика и квантового молекулярно-динамического моделирования.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

Апробация работы

Результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- 1. XII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и II Школа-семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», Звенигород, 2008 г.
 - 2. 4th International Sakharov Conference on Physics, Moscow, 2009.
- 3. X и XI Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Сочи, 2008, 2010 гг.
- 4. VII и VIII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», Троицк, 2009, 2010 гг.
- 5. XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Москва, 2010 г.
- 6. V Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, 2011 г.
- 7. Научно-координационная сессия "Исследования неидеальной плазмы", Москва, 2010, 2011, 2012 гг.
- 8. 45-я и 46-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург, 2011, 2012 гг.
 - 9. Hands-on Tutorial Workshop on Ab Initio Molecular Simulations, Berlin (Germany), 2011.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, и 7 публикаций в сборниках тезисов конференций. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Материал диссертации изложен на 102 страницах и содержит 33 рисунка. Библиография включает 89 наименований. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая ценность результатов. Также во введении описывается структура диссертации и приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор экспериментальных и теоретических исследований щелочных металлов при высоких давлениях, в частности, результаты по плавлению лития и натрия. В разделе 1.1 приведены общие сведения об изменении свойств вещества при повышении давления. В разделе 1.2 описаны результаты экспериментальных исследований структурных переходов в ЩМ при высоких давлениях. Показано, что совокупность полученных экспериментальных фактов свидетельствует о сложности процессов, происходящих в щелочных металлах при больших сжатиях.

В разделе 1.3 представлены основные теоретические подходы к описанию структурных превращений. Первопринципный расчет свободных энергий различных структур позволяет определить наиболее энергетически выгодную из них при заданных давлении и температуре. Расчет фононных спектров методом линейного отклика дает информацию о возможном «смягчении» некоторых фононных мод, которое может приводить к динамической неустойчивости конкретной структуры и индуцировать фазовый переход. Расчеты [9, 10] в рамках теории функционала плотности (ТФП) показывают, что первые структурные переходы ОЦК \rightarrow ГЦК и ГЦК \rightarrow низкосимметричные фазы во всех ЩМ обусловлены как раз смягчением поперечной фононной моды в направлении [110] и соответствующей неустойчивостью одной из упругих постоянных (C).

В этом же разделе рассмотрены некоторые качественные модели, связывающие фазовые переходы в ЩМ с изменением их электронной структуры под действием давления. В часто используемой модели электронного s-d (s-p) перехода структурные превращения в тяжелых (легких) ЩМ при сжатии объясняются постепенным перетеканием заряда из s- в d-(p-) зону. Альтернативные модели типа Пайерлса, Юм-Розери и др. основаны на том, что поверхность Ферми при сжатии приближается к граням зоны Бриллюэна (3Б). Это может приводить к структурным перестройкам с понижением симметрии, дающим выигрыш в энергии. Предсказания на основе перечисленных моделей имеют качественный характер.

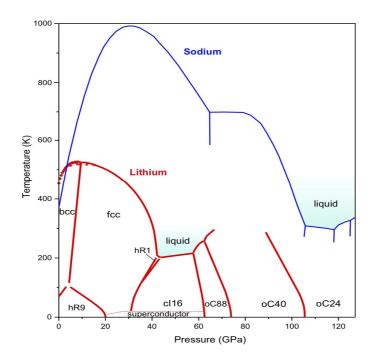


Рис. 1. Фазовые диаграммы Na и Li по результатам экспериментов [3, 4] (O. Degtyareva, http://www.esrf.eu/news/general/lithium-surprises/)

Для получения надежных количественных результатов следует использовать первопринципные расчеты в рамках ТФП, которые в большинстве случаев правильно описывают структурные последовательности в простых металлах под давлением [1].

В разделах 1.4 и 1.5 описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований плавления натрия и лития, соответственно. Кривая плавления $T_{\rm m}(p)$ натрия на настоящий момент измерена до давлений ~130 ГПа [3]. Температура плавления достигает максимума ~1000 К при 30 ГПа, а затем аномально спадает до комнатных значений при ~100 ГПа (рис. 1). Плавление лития до недавнего времени было исследовано только в ОЦК фазе до $p \sim 10$ ГПа [11]. Уже после завершения диссертационных исследований в экспериментах [4, 19] был открыт максимум кривой плавления Li вблизи перехода ОЦК—ГЦК (530 К при 10 ГПа) и дальнейшее ее снижение до аномально низких температур (см. рис. 1).

В соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}p} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \tag{1}$$

(здесь ΔV и ΔS — соответственно скачки объема и энтропии при плавлении), описывающим линию равновесия двух фаз, отрицательная барическая производная температуры плавления, $\mathrm{d}T_{\mathrm{m}}/\mathrm{d}p < 0$, означает, что кристаллизация происходит с увеличением объема или, иначе говоря, что жидкая фаза данного вещества обладает большей плотностью, чем твердая.

В разделах 1.4 и 1.5 также проанализированы существующие теоретические подходы к расчету кривых плавления с точки зрения их сравнительной точности и эффективности. Рассмотрены работы, в которых кривые плавления Na и Li рассчитывались исходя из первопринципных фононных спектров [5, 6] и с помощью первопринципного молекулярнодинамического (МД) моделирования [6–8]. В работах [7, 8] были сделаны попытки связать вид кривой плавления с аномалиями плотности в жидкой фазе при сжатии (иногда называемые структурными переходами в жидкости). Однако однозначных свидетельств наличия таких аномалий в жидком натрии получено не было. Кроме того, общее согласие полученных результатов с экспериментом оказалось недостаточно хорошим. На основе анализа перечисленных публикаций сделан вывод, что причины аномального поведения кривых плавления Li и Na до сих пор не установлены.

Во второй главе представлены основные теоретические и расчетные методы, использованные в диссертационной работе для исследования поведения легких ЩМ при высоких давлениях. В разделе 2.1 описан метод функционала плотности [12], представляющий теоретическую основу для других первопринципных расчетных методов. В этом разделе также описаны используемые в диссертационной работе приближения для обменно-корреляционной энергии, разложение по базису плоских волн и метод первопринципного псевдопотенциала.

В разделе 2.2 описан метод линейного отклика для расчета динамики решетки кристаллов, основанный на применении теории возмущений в рамках ТФП [13]. Этот метод позволяет, вычислив изменение электронной плотности в 1-м порядке по смещению ионов, рассчитать динамическую матрицу и фононные частоты для произвольного вектора **q** в 3Б.

В разделе 2.3 отмечено, что первопринципный подход на основе ТФП был изначально разработан для расчета основного состояния системы (при T=0 K). Однако для изучения температурных эффектов недостаточно знать только свойства неподвижной решетки, поскольку необходимо учитывать тепловые колебания атомов. В диссертационной работе температурные эффекты исследовались с помощью двух независимых первопринципных подходов: на основе расчетов динамики решетки в квазигармоническом приближении (в котором фононные частоты зависят от температуры только за счет теплового расширения) и посредством МД моделирования теплового движения атомов. В первом подходе вычисление зависимости фононных частот от объема V при T=0 K позволяет получить вклад тепловых колебаний в свободную энергию системы F при ненулевой температуре (см., например, [1]):

$$F(V,T) = E_{\text{tot}}(V) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V) - k_{\text{B}} T \sum_{\mathbf{q},\lambda} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)/k_{\text{B}}T)} \quad . \tag{2}$$

Здесь E_{tot} — полная энергия неподвижной решетки при T=0 K, 2-е слагаемое — вклад нулевых колебаний, 3-е — вклад тепловых колебаний атомов, выраженный через фононный спектр (энтропия фононов F_{ph}), $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ — частота фонона с волновым вектором \mathbf{q} и индексом моды λ . В квазигармоническом приближении температурная зависимость фононных частот $\omega_{\mathbf{q}\lambda}(T)$ определяется пересчетом из их объемной зависимости $\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V)$. Использование формулы (2) позволяет вычислить различные термодинамические свойства системы, в том числе построить линии фазовых переходов с помощью сравнения F(V,T) для различных фаз. Однако этот подход, основанный на расчете фононных спектров при T=0 K, неприменим непосредственно для исследования кривой плавления. Тем не менее, если известен фононный спектр, то $T_{\rm m}$ можно приближенно рассчитать с помощью некоторых полуэмпирических критериев (критерий Линдемана и др.).

В разделе 2.4 описывается метод классической молекулярной динамики, а в разделе 2.5 — метод квантовой (первопринципной) молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics, BOMD) [14]. В методе ВОМD движение ионов считается классическим и описывается обычными ньютоновскими уравнениями движения. Однако, в отличие от классической молекулярной динамики с заданным априори феноменологическим потенциалом, взаимодействие между ионами определяется на каждом шаге моделирования из первопринципного расчета электронной энергии и сил, действующих на ионы. Следует отметить, что описанный подход позволяет полностью учесть все ангармонические эффекты.

В разделе 2.6 описан метод расчета фононных частот на основе анализа пространственно-временных корреляций в движении частиц. Из траекторий частиц, полученных при МД-моделировании, можно вычислить зависящую от времени парную корреляционную функцию [15]:

$$G(\mathbf{q},t) = \sum_{n,n'} \langle \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_n(0)] \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}(t)] \rangle , \qquad (3)$$

где \mathbf{R}_n и $\mathbf{R}_{n'}$ — положения атомов n и n', t — промежуток времени между конфигурациями системы. Динамический структурный фактор вычисляется как фурье-образ функции $G(\mathbf{q}, t)$ по времени:

$$\widetilde{S}(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} \left\langle \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}(0)] \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n'}(t)] \right\rangle, \tag{4}$$

Знание динамического структурного фактора (ДСФ) позволяет получить информацию о фононах в системе. В пределе гармонического кристалла ДСФ $S(\mathbf{q}, \omega)$ при каждом волновом векторе \mathbf{q} представляет собой сумму дельта-функций при энергиях ω , равных фононным

частотам. При учете ангармонизма дельта-функции превращаются в пики, центры которых отвечают измененным за счет ангармонических взаимодействий фононным частотам, а ширины пропорциональны обратным временам жизни фононов.

При проведении численных расчетов представляет интерес вычисление однофононного вклада в ДСФ, так как он позволяет выделить наиболее характерные особенности функции $\tilde{S}(\mathbf{q}, \omega)$ по отношению к фону, обусловленному многофононными процессами. Если обозначить положение n-го атома как $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_{n,0} + \mathbf{u}_n$, где $\mathbf{R}_{n,0}$ — положение атома в идеальной решетке, а $\mathbf{u}_n(t)$ — отклонение от него в момент времени t, то однофононный вклад можно записать в виде

$$S(\mathbf{q},\omega) = \frac{e^{-2W}}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{n,n'} \exp\left[i\mathbf{q} \left(\mathbf{R}_{n,0} - \mathbf{R}_{n',0}\right)\right] \exp\left\langle \mathbf{q} \mathbf{u}_{n}(0) \mathbf{q} \mathbf{u}_{n'}(t)\right\rangle , \qquad (5)$$

где $W = < |\mathbf{qu}_n(0)|^2 > /2$ — фактор Дебая—Уоллера. Таким образом, описанный подход позволяет рассчитать фононные частоты из МД-траекторий частиц с полным учетом ангармонизма.

В третьей главе представлены результаты исследования аномального плавления легких ЩМ лития и натрия в широком диапазоне давлений на основе первопринципных расчетов электронных и фононных спектров, выполненных автором. Расчеты электронной структуры и динамики решетки при T=0 К описаны в разделе 3.1. Они проводились методом первопринципного псевдопотенциала с помощью программного пакета Quantum Espresso, при этом использовались сохраняющие норму нелокальные псевдопотенциалы Na и Li [16]. Интегрирование по 3Б проводилось на сетке из $24 \times 24 \times 24$ k-точек, фононные спектры вычислялись методом межатомных силовых постоянных на основе $8 \times 8 \times 8 = 29$ опорных **q**точек в неприводимой 3Б. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными при p=0. Были вычислены уравнения состояния p(V) в ОЦК и ГЦК фазах при давлениях до 100 ГПа для Na и до 30 ГПа для Li. Рассчитанные кривые p(V) для Na и Li находятся в достаточно хорошем согласии как с экспериментами, так и с первопринципными расчетами при T=0 К [9,10].

В разделе 3.2 подробно описан разработанный в диссертации подход к вычислению кривых плавления на основе метода линейного отклика. Для определения температуры плавления $T_{\rm m}$ использовался критерий Линдемана, согласно которому твердое тело плавится, когда отношение средней амплитуды тепловых колебаний атомов $<\!u^2\!>$ к межатомному расстоянию d достигает критической величины L, называемой постоянной Линдемана: $<\!u^2(T_{\rm m})\!>^{1/2} = Ld$. Среднеквадратичное смещение атомов можно вычислить, зная фононный спектр:

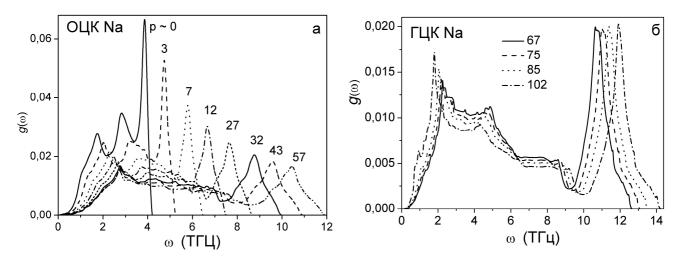


Рис. 2. Поведение фононной плотности состояний при сжатии в ОЦК (а) и ГЦК (б) фазах Na. Цифрами обозначены давления в ГПа.

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_{\rm B}T} ,$$
 (6)

где M — масса атома, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, $g(\omega)$ — плотность состояний фононов, определяемая из первопринципных расчетов. При высоких температурах $T \sim T_{\rm m}$, заменяя $\coth(\hbar\omega/2k_{\rm B}T)$ на $2k_{\rm B}T/\hbar\omega$, получаем $<\!u^2(T)\!> = k_{\rm B}T\!<\!\omega^{-2}\!>\!/M$. Здесь введена характерная частота

$$\langle \boldsymbol{\omega}^{-2} \rangle = \int_{0}^{\infty} \frac{g(\boldsymbol{\omega}) d\boldsymbol{\omega}}{\boldsymbol{\omega}^{2}}$$
 (7)

В результате температура плавления выражается как

$$T_{m} = \frac{(Ld)^{2}}{k_{\rm B}} \frac{M}{\langle \omega^{-2} \rangle} . \tag{8}$$

Из формулы (8) видно, что в предложенном подходе поведение $T_{\rm m}$ при сжатии полностью характеризуется двумя факторами: межатомным расстоянием $d^2 \sim V_{\rm at}^{2/3}$ (т.е. изменением удельного объема $V_{\rm at}$ вдоль кривой плавления) и величиной $<\omega^{-2}>$, определяемой фононным спектром, который вычисляется из первых принципов.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования динамики решетки и кривой плавления Na. На рис. 2 показано поведение под давлением фононной плотности состояний $g(\omega)$ в Na. В ОЦК фазе до ~30 ГПа происходит обычное для простых металлов возрастание фононных частот при сжатии (рис. 2a) и соответствующее возрастание величины $1/<\omega^{-2}>$ (рис. 3a). В ГЦК фазе основной вклад в $1/<\omega^{-2}>$ дает низкочастотная область, отвечающая

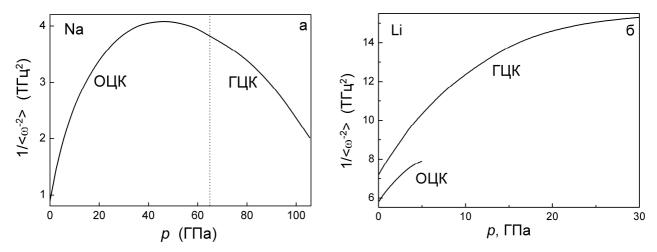


Рис. 3. Зависимость $1/<\omega^{-2}(p)>$ для Na (a) и Li (б); пунктиром отмечено давление перехода ОЦК–ГЦК в Na при комнатной температуре.

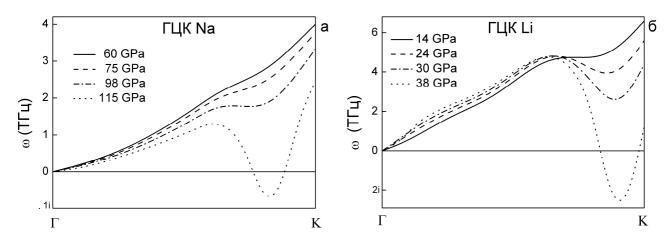


Рис. 4. Поведение при сжатии поперечной фононной моды Т1 в ГЦК Na (a) и Li (б). Мнимые частоты (обозначены символом i) отвечают динамической неустойчивости решетки.

поперечным модам. Из рис. 26 видно, что частоты поперечных мод при сжатии уменьшаются. Это обусловлено в основном сильным смягчением в ГЦК фазе натрия нижней поперечной моды Т1 вдоль всего симметричного направления ЗБ [110] (Г–К на рис. 4а), что отвечает смягчению тетрагонального модуля сдвига $C'=(C_{11}-C_{12})/2$. Таким образом, в ГЦК Nа кривая $1/<\omega^{-2}(p)>$ падает вплоть до давлений ~ 100 ГПа (рис. 3а).

На рис. 5 сплошной линией показана кривая плавления Na. Для ОЦК и ГЦК фаз использовалась единая константа Линдемана, которая выбиралась из условия совпадения $T_{\rm m}$ при нормальном давлении с экспериментальной точкой плавления (371 K). Рассчитанная кривая $T_{\rm m}(p)$ хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, в диссертации получено количественное описание аномального поведения $T_{\rm m}(p)$ Na на основе первопринципных

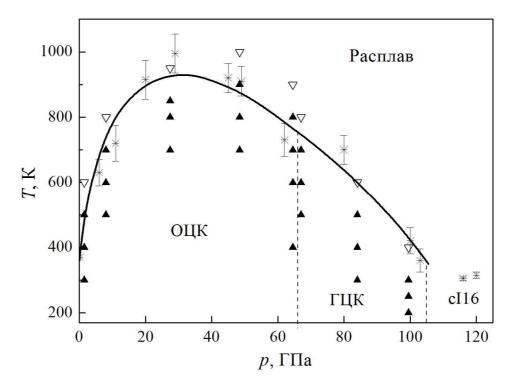


Рис. 5. Фазовая диаграмма Na. Сплошная линия — квазигармонический расчет кривой плавления, * — эксперимент [3]. Показаны также результаты первопринципного моделирования методом ВОМD для твердого (\blacktriangle) и жидкого (\triangledown) состояний (см. текст ниже). Штриховые линии отвечают границам твердых фаз при $T \sim 300$ K.

расчетов динамики решетки без привлечения какой-либо информации о жидкой фазе.

Применение вышеописанного подхода к Li дает качественно отличающиеся результаты, представленные в разделе 3.4. Напомним, что во время выполнения диссертации $T_{\rm m}(p)$ лития была измерена только в ОЦК фазе до ~10 ГПа [11]. Кривая плавления Li была рассчитана в диапазонах давлений 0–5 ГПа и 10–30 ГПа. Результаты приведены на рис. 6 вместе с ранними измерениями [11] и новыми экспериментальными данными [4, 19]. При давлениях 5–10 и 30–40 ГПа расчеты фононных спектров демонстрируют динамическую неустойчивость ОЦК и ГЦК фаз при T=0. Стабилизация этих фаз в соответствующих областях происходит за счет повышения температуры, поэтому при 5–10 и 30–40 ГПа квазигармонический подход неприменим и требуется учет ангармонических эффектов.

Отметим, что в отличие от натрия, в ГЦК Li мода T1 смягчается не вдоль всего направления Γ –K, а лишь в узком интервале **q**-векторов (рис. 4), вследствие чего не происходит уменьшения величины $1/<\omega^{-2}>$ с ростом давления (рис. 3б). Соответственно, понижение $T_{\rm m}(p)$ в ГЦК литии в интервале 10-30 ГПа не очень значительно. Заметного

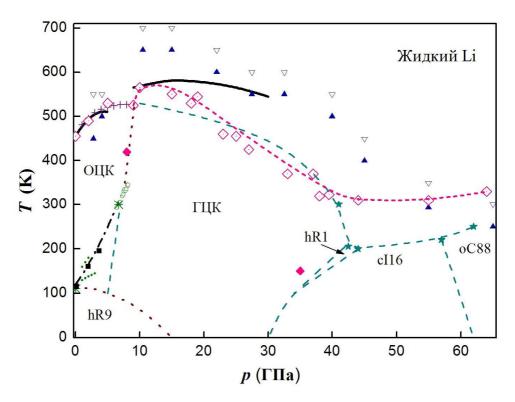


Рис. 6. Фазовая диаграмма Li.

Эксперимент: $*, •, \circ [17, 18]$ и ссылки в [18]; •, •, •, --- [19]; $+ [11]; *, --- [4]; \cdots$ гипотетические границы фаз.

Теория: ▲, ▼ твердая и жидкая фазы, МД-расчет [8]; — наш расчет кривой плавления; ■ наш расчет перехода ОЦК→ГЦК; - • - • предложенная линия равновесия ОЦК–ГЦК.

падения кривой плавления Li можно ожидать в области давлений 30–40 ГПа, где существенно влияние ангармонизма.

Отличия в поведении $T_{\rm m}(p)$ Li и Na связаны с различной последовательностью структурных превращений в этих IЩМ. В то время как при p=0 в Na ОЦК фаза является основным состоянием (рис. 5), в литии она стабильна лишь при $T\geq 100$ К (рис. 6). Для выяснения причин стабилизации ОЦК фазы Li была вычислена свободная энергия ОЦК и ГЦК фаз по формуле (2) и построена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК до ~5 ГПа при температурах 100-200 К (см. рис. 6). При T=0 полная энергия ГЦК фазы $E_{\rm fcc}$ ниже, чем в ОЦК фазе, причем разность $E_{\rm bcc}-E_{\rm fcc}$ возрастает с давлением. При повышении температуры, благодаря "мягкости" фононного спектра ОЦК фазы по сравнению с ГЦК фазой, происходит компенсация разности $E_{\rm bcc}-E_{\rm fcc}$ за счет энтропийного вклада фононов $F_{\rm ph}$ в свободную энергию, при этом температура перехода ОЦК–ГЦК при сжатии возрастает. Рассчитанная линия равновесия согласуется с новыми экспериментальными исследованиями фазовых превращений в Li [18]. Рис. 36 наглядно демонстрирует большую «жесткость» фононных

частот ГЦК фазы по сравнению с ОЦК фазой, что приводит к подъему температуры плавления при \sim 10 ГПа, который является продолжением низкотемпературной линии перехода ОЦК–ГЦК (см. рис. 6). Наличие скачка $T_{\rm m}$ вблизи тройной точки ОЦК–ГЦК– жидкость подтверждается недавними измерениями кривой плавления Li [19].

В конце раздела 3.4 обсуждаются недавно опубликованные расчеты кривой плавления Li [20, 21], выполненные методом первопринципного МД-моделирования, т.е. с учетом ангармонизма. В этих работах получено значительное падение $T_{\rm m}(p)$ до комнатных температур в ГЦК фазе, что соответствует эксперименту.

В разделе 3.5 сформулированы основные выводы к главе 3.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования плавления и динамики решетки Na методом первопринципной молекулярной динамики Борна—Оппенгеймера (ВОМD), описанном в разделе 2.5. Во вводном разделе 4.1 отмечено, что применение метода ВОМD позволяет исследовать влияние ангармонических эффектов.

В разделе 4.2 описаны тестовые расчеты плавления модельной системы – кристаллического аргона – методом классической молекулярной динамики. Отработаны два способа определения температуры плавления: (1) по началу неограниченного роста среднеквадратичного смещения атомов от времени моделирования t и (2) по характерному изменению вида парной корреляционной функции при переходе через точку плавления (критерий RMS [22]). Кроме того, изучена зависимость получаемых результатов от числа частиц в системе. На примере аргона была также протестирована разработанная в диссертации компьютерная программа для вычисления динамического структурного фактора и фононных частот из полученных при моделировании траекторий частиц.

В разделе 4.3 описана методика первопринципного МД-моделирования плавления Na с помощью пакета программ СРМD [23], в котором применяется метод первопринципного псевдопотенциала в базисе плоских волн. В расчетах использовался сохраняющий норму нелокальный псевдопотенциал Труллера–Мартинса. Для ОЦК и ГЦК фаз Na были выбраны сверхъячейки, содержащие, соответственно, 4×4×4 (128 атомов) и 3×3×3 (108 атомов) кубических элементарных ячеек. С целью повышения точности при расчете динамических корреляций в ГЦК фазе использовалась сверхъячейка 4×4×4 (256 атомов). Тестовые расчеты показали, что интересующие нас статические и динамические характеристики не изменяются при уменьшении временного шага, при увеличении числа плоских волн, а также при интегрировании на сетке из 2×2×2 k-точек вместо одной Г-точки.

В разделе 4.4 представлены результаты моделирования Na в ОЦК и ГЦК фазах в области давлений 0-100 ГПа. Для определения температуры плавления по способу 1 среднеквадратичное отклонение атомов вычислялось по формуле

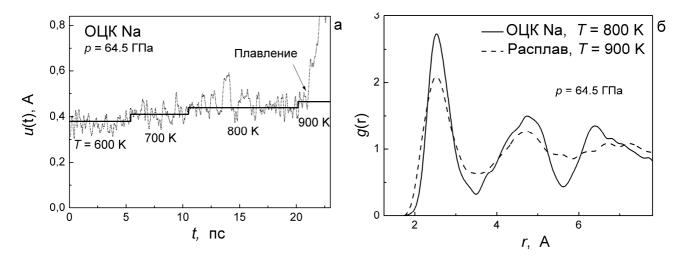


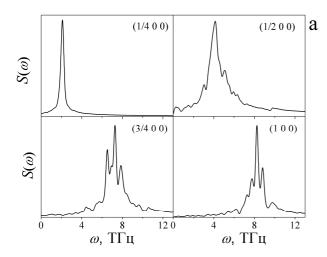
Рис. 7. (а) Среднеквадратичное отклонение атомов u(t) (пунктир) для ОЦК Na при p=64.5 ГПа. Сплошная линия — значения u(t), полученные в квазигармоническом расчете при тех же температурах. (б) Парная корреляционная функция g(r) для ОЦК фазы натрия (сплошная линия) и его расплава (пунктир).

$$\left\langle \mathbf{u}^{2}(t)\right\rangle = \left\langle \left|\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)\right|^{2}\right\rangle = \frac{1}{NN_{t}} \sum_{n=1}^{N} \sum_{t_{0}}^{N_{t}} \left|\mathbf{R}_{n}(t+t_{0}) - \mathbf{R}_{n}(t_{0})\right|^{2}, \tag{9}$$

где \mathbf{R}_n — положения ионов, N — количество частиц, N_t — число временных шагов. На рис. 7а изображено вычисленное среднеквадратичное отклонение u(t) при различных температурах в ОЦК фазе перед переходом ОЦК \rightarrow ГЦК ($p=64.5\ \Gamma\Pi a$). Видно, что функция u(t) в твердом состоянии (при $T \leq 800\ \mathrm{K}$) флуктуирует вокруг некоторого среднего значения, близкого к величине u, полученной в квазигармоническом расчете при тех же температурах (сплошная линия). Таким образом, температура плавления, определенная первым способом, лежит в интервале между $800\ \mathrm{u}\ 900\ \mathrm{K}$.

Для проверки согласованности нашего подхода использовался 2-й критерий плавления (RMS). Согласно этому эмпирическому критерию, в жидкости отношение амплитуд первого минимума и первого максимума парной корреляционной функции $\Gamma = g(r_{1\min})/g(r_{1\max})$ должно быть выше порогового значения, равного 0.20 ± 0.02 . Температура плавления, определенная этим способом, также лежит в интервале 800–900 К (рис. 76). Сократить интервал ΔT , внутри которого происходит плавление, не удается из-за перехода системы в метастабильное состояние. Как показали тестовые расчеты плавления аргона, для уменьшения интервала ΔT необходимо увеличить число частиц в системе. В случае Na такое увеличение числа частиц в настоящее время представляет значительную трудность из-за роста времени счета выше разумных пределов.

На рис. 5 символами ▲ и ∨ представлены результаты моделирования плавления Na



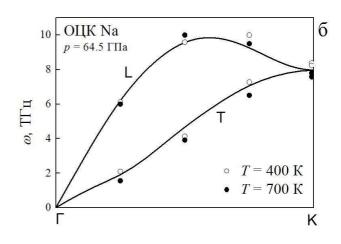


Рис. 8. (а) Динамический структурный фактор для ОЦК Na при p = 64.5 ГПа и T = 400 К. Показана только поперечная мода для направления $\mathbf{q} \parallel [1\ 0\ 0]$, значения q указаны цифрами. (б) Сравнение частот $\omega(\mathbf{q})$, вычисленных из ДСФ при температурах 400 и 700 К, с квазигармоническим расчетом (сплошная линия).

методом BOMD. Полученная кривая плавления Na хорошо согласуется как с экспериментом [3], так и с нашим квазигармоническим расчетом. Это говорит о слабом влиянии ангармонических взаимодействий на термодинамические свойства Na.

В разделе 4.5 описываются результаты вычисления динамического структурного фактора $S(\mathbf{q}, \omega)$ и фононных частот $\omega(\mathbf{q})$ Na в различных точках (p, T) фазовой диаграммы. Расчеты показали, что отличия в положении особенностей ДСФ и его однофононного вклада малы, т.е. изменение фононных частот за счет многофононных процессов в Na незначительно.

На рис. 8 представлен однофононный ДСФ для ОЦК Na при давлении 64.5 ГПа и температурах 400 и 700 К (при этом давлении $T_{\rm m}=800$ К). На рис. 8а показаны пики ДСФ для поперечной моды при различных векторах ${\bf q}$. На рис. 8б кружками изображены частоты $\omega({\bf q})$, полученные из положений пиков ДСФ, а линиями — дисперсионные кривые $\omega({\bf q})$ для продольной (L) и поперечной (T) мод в направлении [1 0 0], вычисленные в квазигармоническом приближении при том же давлении. Видно хорошее согласие фононных частот, рассчитанных двумя первопринципными методами, а также незначительное смягчение частот $\omega({\bf q})$ при повышении температуры. Аналогичные результаты получены и в других точках (p,T) фазовой диаграммы в диапазоне 0 – 100 ГПа. На основании расчетов ДСФ сделан вывод, что ангармонический вклад в дисперсию фононных мод в Na невелик даже при температурах, близких к $T_{\rm m}$.

Таким образом, первопринципное МД-моделирование позволяет с достаточной точностью вычислять фононные частоты. Это означает, что данный подход может использоваться для описания динамики решетки таких систем (например, жидкостей и стекол), где затруднительно или невозможно применение метода линейного отклика.

Заключительный раздел 4.6 содержит выводы к главе 4.

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Основные результаты и выводы

- 1. Разработан теоретический подход для исследования кривых плавления кристаллов на основе первопринципных расчетов динамики решетки в квазигармоническом приближении и критерия Линдемана. Расчеты плавления натрия в ОЦК и ГЦК фазах, выполненные в рамках этого подхода, дают количественное описание сложного поведения экспериментальной кривой плавления в широком диапазоне давлений (до 1 Мбар) и температур (300–1000 К).
- 2. Общий вид кривой плавления натрия хорошо объясняется поведением фононного спектра твердой фазы при сжатии, без привлечения какой-либо информации о свойствах жидкой фазы. Аномальное падение температуры плавления в интервале 30–100 ГПа обусловлено сильным смягчением в ГЦК фазе поперечной моды Т1 и соответствующим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов.
- 3. Вычисленная кривая плавления лития находится в разумном согласии с экспериментом при давлениях 0–5 ГПа и 10–30 ГПа. Показано, что предложенный квазигармонический подход неприменим для Li в интервалах 5–10 ГПа и ~30–40 ГПа из-за динамической нестабильности при нулевой температуре ОЦК и ГЦК фаз, соответственно. Сделан вывод, что для количественного описания плавления лития в этих областях важен учет ангармонических эффектов.
- 4. Детальное исследование фазовой диаграммы лития при давлениях до 5 ГПа показало, что ОЦК фаза, термодинамически нестабильная в этой области давлений при низких температурах, становится энергетически выгодной при повышении температуры за счет большого вклада фононов в свободную энергию. Это обусловлено более «мягким» фононным спектром ОЦК фазы по сравнению с ГЦК фазой. Вычислена линия фазового равновесия ОЦК–ГЦК до 5 ГПа, поведение которой подтверждено в новейших экспериментальных исследованиях фазовых превращений в Li.

- 5. Предсказано, что бо́льшая «жесткость» фононных частот ГЦК фазы Li по сравнению с ОЦК фазой должна приводить при давлении 10 ГПа к подъему температуры плавления, который соответствует продолжению линии фазового равновесия ОЦК–ГЦК. Наличие такого скачка подтверждается новыми измерениями кривой плавления Li.
- 6. Выполнено численное моделирование плавления Na в интервале давлений до 100 ГПа методом первопринципной молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера с полным учетом ангармонизма. Температуры плавления, определенные двумя способами по расходимости среднеквадратичного смещения атомов и по изменению вида парной корреляционной функции, совпадают в пределах точности вычислений.
- 7. Полученная при молекулярно-динамическом моделировании кривая плавления Na хорошо согласуется с экспериментом и с нашим квазигармоническим расчетом, что указывает на малую величину ангармонических вкладов в термодинамические характеристики Na вплоть до температур вблизи плавления.
- 8. Разработан способ исследования динамики решетки на основе анализа динамических корреляций частиц при молекулярно-динамическом моделировании. Рассчитаны фононные частоты кристаллического Na в широком диапазоне давлений и температур и показано, что они хорошо согласуются с нашим квазигармоническим расчетом и очень слабо зависят от температуры. Это свидетельствует о слабом влиянии ангармонических взаимодействий на динамику решетки натрия как в области сильного смягчения фононных мод в ГЦК фазе (65–100 ГПа), так и при высоких температурах вплоть до плавления.

Цитируемая литература

- 1. Е.Г. Максимов, М.В. Магницкая, В. Е. Фортов, *УФН* **175**, 792 (2005).
- 2. С.М. Стишов, УФН 114, 3 (1974).
- 3. E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu et al., Phys. Rev. Lett. 94, 185502 (2005).
- 4. C.L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva et al., Nature Phys. 7, 211 (2011).
- 5. M. Martinez-Canales, A. Bergara, J. Phys. Chem. Solids 69, 2151 (2008).
- 6. L. Koči, R. Ahuja, L. Vitos et al., Phys. Rev. B 77, 132101 (2008).
- 7. J.-Y. Raty, E. Schwegler, S. A. Bonev, *Nature* **449**, 448 (2007).
- 8. I. Tamblyn, J.Y. Raty, S.A. Bonev *Phys. Rev. Lett.* **101**, 075703 (2008).
- 9. Y. Xie, Y.M. Ma, T. Cui et al., New J. Phys. 10, 063022 (2008).
- 10. Y. Xie, J.S. Tse, T. Cui et al., *Phys. Rev. B* **75**, 064102 (2007).
- 11. H. Luedemann, G.C. Kennedy, J. Geophys. Res. 73, 2795 (1968).
- P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964); W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- 13. С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов, *УФН* **165**, 773 (1995).
- 14. D. Marx, J. Hutter, «Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation», in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, *NIC Series*, Vol. 1, (Jülich, 2000).
- 15. D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge Univ. Press, 2004).
- 16. S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni et al., *Z. Kristallogr.* **220**, 574 (2005); http://www.quantum-espresso.org/.
- 17. T.H. Linn, K.J. Dunn, Phys. Rev. B 33, 807 (1986).
- 18. А.И. Орлов, В.В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ*, **97**, 309 (2013).
- 19. A.M.J. Schaeffer, W.B. Talmadge, S.R. Temple et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185702 (2012).
- 20. D.F. Li, P. Zhang, J. Yan et al., Europhys. Lett. 95, 56004 (2011).
- 21. E.R. Hernandez, A. Rodriguez-Prieto, A. Bergara et al., Phys. Rev. Lett. 104, 185701 (2010).
- 22. H.J. Raveché, R.D. Mountain, W.B. Streett, J. Chem. Phys. 61, 1970 (1974).
- 23. CPMD, © IBM Corp. (1990–2008) and MPI Stuttgart (1997–2001); http://www.cpmd.org/.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи

- 1. С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая, Е.Г. Максимов "Динамика решетки и особенности плавления щелочных металлов Li и Na", *Письма в ЖЭТФ*, **89**, в. 11, 688–693 (2009).
- 2. Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая "Первопринципные расчеты динамики решетки и фазовой диаграммы натрия при высоких давлениях и температурах", *Кристаллография*, **56**, в. 4, 725–728 (2011).
- 3. Н.Л. Мацко, Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин «Исследование особенностей динамики решетки и сегнетоэлектрического перехода в перовскитах с помощью молекулярнодинамического моделирования», *Кратк. сообщ. физ.*, в. **3**, 35–41 (2011).
- 4. Мацко Н.Л., Максимов Е.Г., Лепешкин С.В. «Особенности корреляционных функций смещений ионов в $BaTiO_3$. Расчет рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов», \mathcal{W} $\mathcal{T}\Phi$ **142**, в. 2, 345–357 (2012).
- 5. Лепешкин С.В., Магницкая М.В., Мацко Н.Л., Максимов Е.Г. «Плавление и динамика решетки натрия при высоких давлениях. Расчет методом квантовой молекулярной динамики», $\mathcal{K} \mathcal{T} \Phi$, **142**, в. 1, 115–122 (2012).

Тезисы конференций

- 1. Лепешкин С.В., Максимов Е.Г., Магницкая М.В. «Первопринципные расчеты плавления щелочных металлов» Тез. докл. XII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и II Школы-семинара «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», Звенигород, 23–27 ноября 2008 г., с. 11–12.
- E.G. Maksimov, S.V. Lepeshkin, M.V. Magnitskaya «Peculiarities of lattice dynamics and the melting of alkali metals» *Abstr. 4th Intern. Sakharov Conf. on Physics*, Moscow, May 18–23, 2009, pp. 73–74.
- 3. Е.Г. Максимов, С.В. Лепешкин, М.В. Магницкая «Первопринципные расчеты динамики решетки и фазовой диаграммы натрия при высоких давлениях и температурах» *Тез. докл. XXI Совещ. по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния*, Москва, 16–19 ноября 2010 г. с. 33.
- 4. С.В. Лепешкин, Е.Г. Максимов, М.В. Магницкая «Динамика решетки и плавление натрия при высоких давлениях и температурах. Первопринципное численное моделирование» *Тез. докл. 45-й Школы ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния*, С.-Петербург, 14–19 марта 2011 г., с. 39.

- 5. С.В. Лепешкин, Н.Л. Мацко «Численные исследования стабильности фаз и динамики атомов в кристаллах при различных температурах и давлениях» Тез. докл. V Всероссийской молодежной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», Москва, 14–16 ноября 2011 г., с. 49.
- 6. S.V. Lepeshkin, M.V. Magnitskaya, E.G. Maksimov «Dynamical structure factor, phonon dispersions and melting curve in crystals from AIMD simulation» *Abstr. Hands-on Tutorial Workshop on Ab Initio Molecular Simulations*, Berlin, July 12–21, 2011, P32, pp. 30–31.
- 7. С.В. Лепешкин «Динамический структурный фактор, фононные спектры и кривая плавления натрия. Первопринципное численное моделирование» *Тез. докл. 46-й Школы ФГБУ ПИЯФ по физике конденсированного состояния*, С.-Петербург, 12–17 марта 2012 г., с. 47.