

СЕКЦІЯ
«ПРИКЛАДНА МАТЕМАТИКА, МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ
ПРОЦЕСІВ В АПК»

УДК 544.22

Першопринципні розрахунки багатокomпонентних сполук

Владислав Готілов,

здобувач вищої освіти спеціальності

141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

Миколаївський національний аграрний університет

м. Миколаїв, Україна

Анотація: *Запропоновано метод обчислення термодинамічних характеристик багатокomпонентних твердих тіл.*

Ключові слова: *першопринципні розрахунки, халькогеніди лужноземельних металів.*

Для проведення обчислень застосований пакет QUANTUM ESPRESSO [1] з використанням ультратонкого псевдопотенціалу Вандербільта [2] і врахуванням обмінних та кореляційних внесків за роботою [3].

Першопринципні розрахунки багатокomпонентних сполук на відміну від розрахунків речовин і більш простих сполук потребують значних обчислювальних ресурсів. Витрати ресурсів помітно зростають зі збільшенням комірки, яку треба враховувати при розрахунках, тому що вже неможливо обмежитись елементарною коміркою. До того ж із збільшенням цієї комірки швидко зростає кількість поліморфів, кожен з яких має свої термодинамічні характеристики. Також треба відмітити, що в переважній кількості випадків немає експериментальних даних для багатокomпонентних сполук.

Для пояснення особливостей таких розрахунків далі розглядається потрійна сполука $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$. Існує досить багато експериментальної інформації про відповідні бінарні сполуки CaO і SrO , але вже для цієї потрівної сполуки даних немає. Така ж ситуація при переході до сполук зі ще більшою кількістю типів атомів у складі.

Будемо розглядати дві величини: постійну ґратки a_c і тиск фазового перетворення $B1 - B2$. Експериментальні дані для бінарних сполук є для a_c : 4,810 Å (CaO) [4] і 5,16 (SrO) [5], для p_{pt} : 63 ГПа (CaO) [6] і 36 (SrO) [7].

Розглянемо спочатку сполуку $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}$, при цьому $x = 0,5$. Результати першопринципного розрахунку разом з результатами для бінарних сполук CaO і SrO шляхом пошуку регресії (лінійної або нелінійної) за трьома точками дають можливість оцінити відповідні величини при всіх інших значеннях x від 0 до 1.

Потім додаємо результати першопринципні розрахунки при $x = 0,25$ і $x = 0,75$ і розшукуємо регресію для п'яти точок. На останньому кроці (який визначається величиною комірки, що тут складається з 16 атомів) додаємо ще чотири точки: $x = 0,125$; $x = 0,375$; $x = 0,625$ і $x = 0,875$. Попередні розрахунки тепер можна порівняти з результатами регресії за дев'ятьма точками.

Стала ґратки в багатьох речовинах, а також в бінарних сполуках у відповідності до закону Вегарда утворює лінійну залежність від складу. Більшість інших величин, у тому числі тиски фазових перетворень, помітно відходять від цієї залежності. Тому передбачення значень величин при довільних значеннях x потребує нелінійної регресії. В цій роботі використовується параболічна регресія.

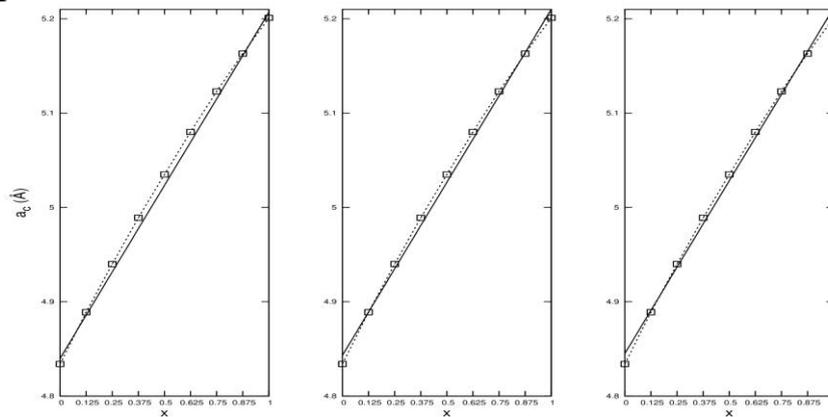


Рисунок 1. Стала ґратки в залежності від складу.

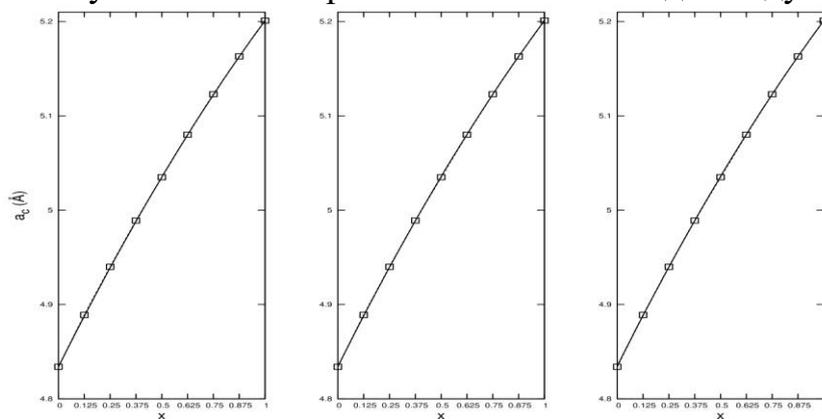


Рисунок 2. Стала ґратки в залежності від складу.

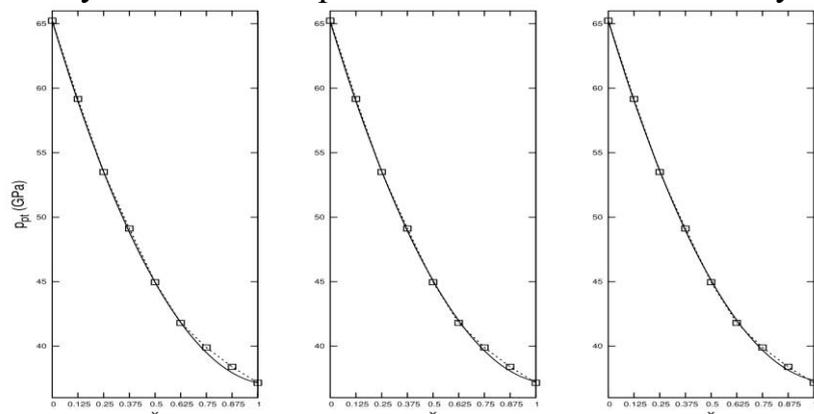


Рисунок 3. Тиски фазових перетворень в залежності від складу.

Результати роботи представлені на рис. 1 – 3. На всіх малюнках зліва направо представлені результати розрахунків 3-, 5- і 9-точкових регресій. На рис.

1 застосована лінійна, а на рис. 2 – 3 параболічна регресії. Квадратики представляють результати першопринципних розрахунків, жирні лінії – регресійні криві.

Рис. 1 демонструє малопомітне відхилення від закону Вегарда, причому зі збільшенням базових точок воно зменшується. Із рис. 2 випливає, що при використанні нелінійної регресії можна обмежитись трьохточковою схемою передбачення з достатньою точністю. На рис. 3 зображено залежність тисків фазових перетворень від складу. При збільшенні базових точок точність регресійного передбачення зростає. Тому краще використовувати найточнішу, тобто дев'ятиточкову регресію.

Список використаних джерел:

1. Giannozzi, P. et al. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (39), 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
2. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 (11), 7892 – 7895. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
3. Perdew, J.P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), 3865 – 3868. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
4. Richet, P., Mao, H.-K., & Bell, P.M. (1988). Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. *J. Geophys Res. B*, 93 (12), 15279 – 15288. doi: 10.1029/JB093iB12p15279.
5. Liu, L., & Bassett, W.A. (1973). Changes of the crystal structure and the lattice parameter of SrO at high pressure. *J. Geophys Res. B*, 78 (35), 8470 – 8473. doi: 10.1029/JB078i035p08470.
6. Hellwege, K.H., & Hellwege, A.M. (Eds.). (1975). *Numerical Data and Functional Relationships and Technology Landolt – Börnstein Tables, Group III, Vol. 7b1 – Key Element O*. Springer.
7. Sato, Y., & Jeanloz, R. (1981). Phase transition in SrO. *J. Geophys Res. B*, 86 (12), 11773 – 11778. doi: 10.1029/JB086iB12p11773.

Abstract. *The method of calculating the thermodynamic characteristics of multicomponent solids is proposed.*

Keywords: *first-principal calculations, alkaline-earth chalcogenides.*

Науковий керівник:
Поживатенко В.В.

*к.ф.-м.н., ст. викл. кафедри вищої та прикладної математики,
Миколаївський національний аграрний університет*