

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЁТЫ УПРУГИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS OF ELASTIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GOLD UNDER PRESSURE

Н. А. Смирнов

N. A. Smirnov

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики, Снежинск, Россия
Russian Federal Nuclear Center - All-Russian Scientific Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Russia

В работе представлены результаты первопринципных расчётов методом FP-LMTO относительной стабильности гцк, оцк, гпу и двойной гпу структур золота под давлением. Вычисления были выполнены в приближении локальной плотности LDA, а также в обобщённом градиентном приближении с обменно-корреляционным функционалом PBEsol с учётом и без учёта спин-орбитального взаимодействия. В рамках теории линейного отклика рассчитаны фононные спектры рассмотренных структур золота и определён вклад колебаний решётки в свободную энергию системы. Расчёты показывают, что в золоте при сжатии происходит следующая последовательность структурных изменений: гцк→гпу→оцк.

The paper presents ab initio calculations by the FP-LMTO method (PRB 54, 16470, 1996) for the relative stability of fcc, bcc, hcp and dhcp structures of gold under pressure. They were done with the exchange-correlation functionals in Local Density Approximation and in Generalized Gradient Approximation (the PBEsol functional) with and without spin-orbit coupling corrections. The phonon spectra of the considered gold structures were determined within linear response theory. The contribution of lattice vibrations to the free energy of the system was calculated in quasi-harmonic approximation. Our calculations suggest that gold under compression at $T=0$ undergoes the following two structure transitions $fcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$.

Золото является одним из маркеров для определения давления при сжатии вещества в алмазных наковальнях. Исследованиям его уравнения состояния (УРС) посвящено достаточно много работ (см. [1–4] и ссылки в них). Наличие структурного перехода при сжатии ограничивает область применимости Au в качестве маркера давления. Поэтому изучение структурной стабильности Au под давлением является одним из актуальных вопросов при исследовании данного металла. Кроме этого, у золота, как маркера давления, есть один заметный недостаток, связанный с существующими УРС. Опираясь на различные экспериментальные данные, имеющиеся уравнения состояния Au заметно расходятся в значениях давления, особенно при больших сжатиях (ошибка в определении P может быть 10 % и более [1,3,4]). Для решения этой проблемы в настоящее время, с одной стороны, ведутся работы по уточнению эксперимен-

тальных данных при сжатии на алмазных наковальнях [4,5], с другой стороны, разрабатываются более точные УРС на основании новых ударно-волновых экспериментов [3,6].

Современные динамические эксперименты позволили получить информацию об ударно-волновом сжатии Au в широком интервале давлений (вплоть до 10 ТПа) [6,7]. Однако, основываясь на проведённых экспериментах, сложно определить значение, при котором Au плавится в ударных волнах. По-видимому, изменение объёма при фазовом переходе из кристаллического в жидкое состояние настолько мало, что точности проведённых экспериментов недостаточно для выявления особенностей в поведении ударной адиабаты и определения давления, при котором происходит плавление [3,6]. С другой стороны, различные первопринципные исследования получают сильно отличающиеся друг от друга значения давления

плавления золота в ударных волнах. Авторы работы [2] дают оценку начала плавления Au при $P \approx 280$ ГПа. Тогда, как в работе [8] это значение равно примерно 120 ГПа.

При нормальных условиях золото имеет графцентрированную кубическую (*fcc*) кристаллическую структуру. Не так давно, в работе [9] было обнаружено, что при сжатии в алмазных наковальнях золото переходит в гексагональную плотноупакованную структуру (*hcp*) при давлениях около 240 ГПа. Причём, с ростом температуры граница существования *hcp* структуры заметно сдвигается в область более высоких давлений. Авторами [9] также были выполнены первопринципные расчёты относительной стабильности ряда плотноупакованных кристаллических структур. Эти структуры отличались только различным относительным расположением гексагональных слоёв образующих кристалл. В число исследованных структур входили структуры *fcc* (конфигурация ABC), *hcp* (AB), двойная плотноупакованная структура *dhcp* (ABAC) и другие [9]. Первопринципные расчёты для $T = 0$ К с использованием псевдопотенциального подхода, реализованного в программе VASP, показали, что при давлении выше 250 ГПа термодинамически наиболее выгодной является структура *dhcp*, а не *hcp*, как следует из эксперимента. Более того, *dhcp* фаза остаётся наиболее стабильной до давлений $P > 600$ ГПа. Попытка учесть тепловой вклад колебаний решётки вплоть до $T = 1500$ К не привела к существенному улучшению полученного результата. Авторы [9] отмечают, что использование полнопотенциального метода расчёта FP-LMTO, учёт спин-орбитального взаимодействия, а также варьирование внутренних параметров метода (число **k**-точек в зоне Бриллюэна N_k , энергия обрезания по плоским волнам E_{cut}) не привело к изменению последовательности структурных изменений в золоте. Качественно похожие результаты были получены и в работе [10], авторы, которой, провели расчёты из первых принципов по программе Quantum ESPRESSO.

В данной работе мы представляем результаты первопринципных расчётов линейным методом маффин-тин орбиталей FP-LMTO [11] относительной стабильности *fcc*, *hcp*, *dhcp* и *bcc* структур золота до давлений 1 ТПа. На основе расчётов фоновых спектров в квазигармоническом приближении нами построена РТ-диаграмма золота, рассчитана кривая плавления и ударная адиабата. В результате проведённых исследований по подбору значений определённой группы внутренних параметров метода расчёта, нам удалось добиться кор-

ректного результата по относительной устойчивости различных структур Au при сжатии.

При проведении вычислений, к валентным электронам были отнесены *5s*, *5p*, *4f*, *5d* и *6s* электроны атома Au. Их состояния рассчитаны в скалярно-релятивистском приближении. Состояния коровских электронов определялись из решения уравнения Дирака взятого со сферически симметричной частью кристаллического потенциала. Исследования относительной устойчивости различных структур Au под давлением были выполнены для трёх типов расчётов. В локальном приближении для обменно-корреляционного функционала (LDA) [12], в обобщенном градиентном приближении (GGA) с функционалом PBEsol [13], а также с функционалом PBEsol и учётом спин-орбитального взаимодействия.

Расчёты [9,10], а также наши исследования показывают, что такие параметры метода, как число **k**-точек N_k для интегрирования по зоне Бриллюэна, энергия обрезания E_{cut} при разложении по плоским волнам в междоузельной области и параметры, связанные с разложением функций в ряды достаточно слабо влияют на изменение относительной устойчивости золота. Поэтому во всех дальнейших расчётах мы выбрали их значения так, чтобы обеспечить разумную точность при вычислении удельной энергии кристалла E_{tot} ($\sim 0,1$ мРy/атом). Для разбиения зоны Бриллюэна в случае кубических структур была выбрана сетка $20 \times 20 \times 20$, в случае гексагональных – $20 \times 20 \times 10$. Значение энергии E_{cut} в расчётах зависело от величины сжатия, и всегда было ≥ 950 эВ. Параметры разложений выбраны равными $\ell_{max}^b = 3$, $\ell_{max}^w = 7$ [11]. Вычисления фоновых спектров золота проводились с помощью теории линейного отклика реализованной в программе FP-LMTO [11]. Фоновый спектр рассчитан на сетке *q*-точек $10 \times 10 \times 10$ для кубических структур и $10 \times 10 \times 5$ для гексагональных. Равновесные значения параметра *c/a* для гексагональных структур были определены с помощью минимизации зависимости $E_{tot}(c/a)$ для каждой рассмотренной величины удельного объёма кристалла.

Наши исследования показали, что для получения корректного результата по относительной устойчивости золота необходимо определить оптимальное значение радиуса МТ-сферы RMT при совместной оптимизации с параметрами энергий центров линеаризации $\epsilon_{\nu\ell}$ и хвостов E_{ν} . Параметры $\epsilon_{\nu\ell}$ и E_{ν} [11] влияют на качество базисного набора при представлении волновых функций в

виде разложения по базисным МТ-орбиталям. Подробно об этом можно узнать из работы [14]. Изменение радиуса МТ-сферы RMT также оказывает влияние на качество набора базисных функций. С уменьшением значения RMT возрастает точность процедуры линейаризации в линейных методах расчёта зонной структуры кристаллов [15]. С другой стороны, при уменьшении RMT увеличивается объём приходящийся на междоузельную область, где волновая функция обычно представляется в виде разложения по плоским волнам. При этом, для обеспечения заданной точности расчёта необходимо брать всё большее количество плоских волн в соответствующем разложении, что значительно увеличивает время счёта. Поэтому, для заданного набора базисных функций мы предлагаем совместно оптимизировать параметры RMT, $\epsilon_{v\ell}$ и E_v , так чтобы получать, с одной стороны, минимальную удельную энергию кристалла E_{tot} , а, с другой – не увеличивать значительно число плоских волн. Расчёты показывают, что кривая $E_{tot}(R_{MT}, \epsilon_{v\ell}, E_v)$ имеет минимум при определённом оптимальном значении радиуса МТ-сферы. Для золота это значение RMT = 2,4 ат. ед. Данную процедуру можно выполнить один раз для нормального удельного объёма V_0 , а далее масштабировать полученные параметры на все рассматриваемые значения V/V_0 .

Далее перейдём к результатам представленной работы. На рис. 1 представлено сравнение вычисленных нами холодных кривых с имеющимися экспериментальными данными по изотермическому сжатию fcc Au. Видно, что расчёты с функционалом PBEsol немного завывают давление при сжатии золота (примерно на 15 ГПа при $P = 250$ ГПа). Учёт спин-орбитального взаимодействия в расчётах с ОК функционалом PBEsol приводит к заметному улучшению результатов вычислений холодной кривой и очень хорошему согласию с экспериментальными данными. При этом, расчёты с простым LDA функционалом дают такое же хорошее согласие с экспериментом. Кривые $P(V/V_0)$ LDA и PBEsol+SO практически совпадают друг с другом. То есть, для золота, отсутствие учёта различных физических эффектов в простом LDA приближении, по-видимому, приводит к взаимной компенсации ошибок, что позволяет, в конечном итоге, получить хорошее согласие расчётов и экспериментов. При этом, вычисления с функционалом PBEsol и учётом спин-орбитального взаимодействия значительно более затратные по времени по сравнению с LDA расчётами. Поэтому, опираясь на полученные результа-

ты, мы провели первопринципные расчёты фоновонного спектра золота в приближении LDA, как это делается в большинстве современных первопринципных исследований для золота [2, 9, 10].

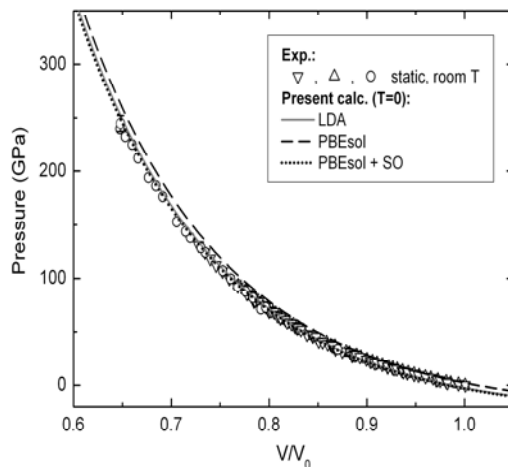


Рис. 1. Зависимость давления от отношения V/V_0 для fcc структуры золота. Приведены результаты наших расчётов ($T = 0$ К) LDA, PBEsol, PBEsol+SO. Данные полученные в экспериментах на алмазных наковальнях при комнатной температуре обозначены: ∇ – [5], Δ – [16], \circ – [4]

Как уже отмечалось ранее, нами были проведены три типа вычислений относительной устойчивости fcc, hcp, dhcp и bcc структур золота: расчёт с обменно-корреляционным функционалом взятом в приближении локальной плотности (LDA), с функционалом в обобщённом градиентном приближении (PBEsol) и расчёт PBEsol с учётом спин-орбитального взаимодействия (PBEsol+SO). На рис. 2 представлены результаты выполненных вычислений.

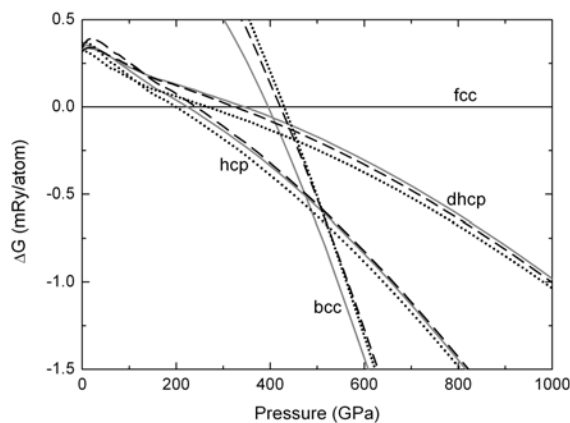


Рис. 2. Разность потенциалов Гиббса fcc, hcp, dhcp и bcc структур Au в зависимости от давления при $T = 0$ К. Сплошные линии – расчёт LDA, штриховые линии – PBEsol, точечные линии – PBEsol+SO

Из рис. 2 можно увидеть, что для всех трёх типов расчётов в золоте при $T=0$ К имеет место последовательность структурных переходов $fcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$. Разброс в давлениях для разных типов расчётов составляет менее 20 % в случае обоих переходов. Полученные нами

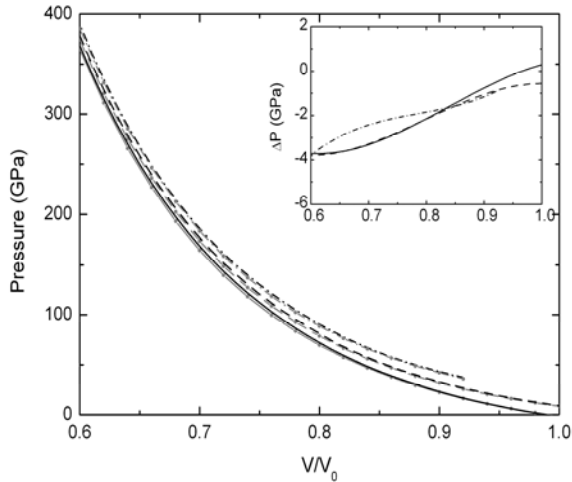


Рис. 3. Изотермы $T=0$ (сплошные линии), 1500 (штриховые линии), 3000 К (штрих-пунктирные линии) fcc структуры Au. Чёрные линии – наш расчёт, серые линии соединённые точками – расчёт по УРС [3]. Для трёх рассмотренных изотерм, на вставке показана разность между давлениями определёнными по УРС [3] и нашими значениями

Из рис. 2 можно увидеть, что для всех трёх типов расчётов в золоте при $T=0$ К имеет место последовательность структурных переходов $fcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$. Разброс в давлениях для разных типов расчётов составляет менее 20 % в случае обоих переходов. Полученные нами значения $P^{fcc \rightarrow hcp} \approx 225$ ГПа достаточно хорошо согласуются с экспериментальным давлением перехода (240 ГПа), которое определено при $T=300$ К. Если принять во внимание кривую раздела фаз [9], то очевидно, что давление $fcc \rightarrow hcp$ перехода будет снижаться с уменьшением температуры. Структурный переход $hcp \rightarrow bcc$ осуществляется при $P^{fcc \rightarrow hcp} \approx 480$ ГПа.

Используя расчёты фононных спектров, мы построили ряд изотерм fcc структуры золота. На рис. 3 приведены три изотермы $T=0$, 1500 и 3000 К. Здесь для сравнения также приведены аналогичные изотермы, определённые с использованием УРС из работы [3]. Уравнение состояния [3] построено с опорой на данные ударно-волновых экспериментов (см. [6]). Оно представлено в форме Ми – Грюнайзена и хорошо воспро-

изводит ряд термодинамических свойств золота, кривую сжатия, а также ударную адиабату. Из рис. 3 можно увидеть, что рассчитанные нами и по УРС [3] изотермы хорошо согласуются друг с другом. Видно, что наши расчёты, в основном, немного завышают давление в случае всех трёх изотерм, однако, разность в давлениях при этом не превышает по абсолютной величине 4 ГПа во всём представленном интервале сжатий кристалла.

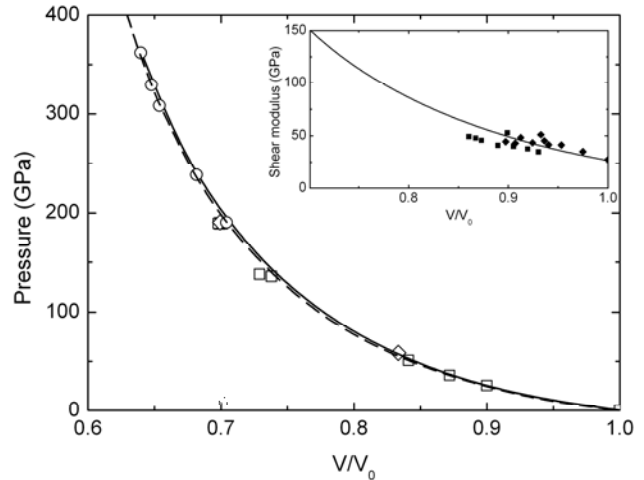


Рис. 4. Ударная адиабата золота. Сплошная линия – наш расчёт, штриховая линия – УРС [3]. Экспериментальные данные: \square – [20], \circ – [6], \diamond – [21]. На вставке показана зависимость модуля сдвига от сжатия (сплошная линия – наш расчёт fcc , \blacksquare и \blacklozenge – эксперимент [17])

Как показано в работе [18], для золота при температурах в несколько тысяч градусов Кельвина тепловой вклад в давление от электронов достаточно мал. Так при температуре 3000 К он составляет всего 0,12 ГПа, а при $T=104$ К около 5 ГПа, что подтверждается и нашими расчётами. Кроме этого, в работе [19] показано, что вклады в энергию системы от ангармонических эффектов и от теплового возбуждения электронов имеют противоположные знаки. При этом, для золота ангармонический вклад по величине превосходит электронный и полностью его нивелирует. Поэтому далее мы будем рассматривать только квазиангармонический вклад фононов в тепловую энергию системы.

На рис. 4 представлена ударная адиабата в координатах $P(V/V_0)$ fcc золота рассчитанная нами в сравнении с экспериментальными данными и данными УРС [3]. Стоит отметить хорошее согласие между результатами нашей работы и различными экспериментами. Как уже отмечалось ранее, наш расчёт несколько завышает дав-

ление, но находится в пределах экспериментальной погрешности [3].

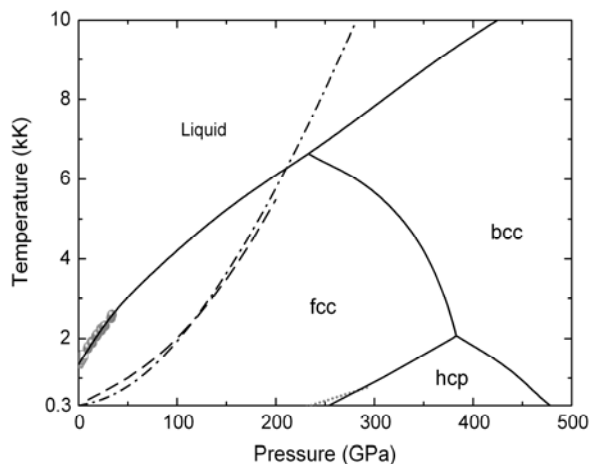


Рис. 5. РТ-диаграмма золота. Сплошная линия – вычисленные нами границы раздела фаз, штрих-пунктирная линия – рассчитанная ударная адиабата. Штриховая линия – ударная адиабата по данным УРС [24]. Точечная линия – примерная граница раздела *fcc-hcp* фаз по данным эксперимента [9]. Экспериментальные точки на кривой плавления: □ – [22], кружки – [23].

На рис. 5 представлена РТ-диаграмма золота, полученная в представленной работе. Кривая плавления была вычислена нами из критерия Линдемана [25] с использованием расчётов фононного спектра. Как видно из рис. 5, наши расчёты РТ-диаграммы хорошо согласуются с имеющимися экспериментами. По данным проведённых вычислений, плавление золота на ударной адиабате происходит при $P \approx 210$ ГПа, $V/V_0 \approx 0,695$, $T \approx 6260$ К. Полученное нами значение давления плавления заметно отличается от значений, приведённых в работах [2, 8]. Такая заметная разница обусловлена сильным расхождением в поведении кривых плавления золота в разных работах (см., например, [8]). Стоит отметить, что вычисленная нами кривая плавления Au хорошо согласуется с современными экспериментальными данными [22, 23].

Таким образом, в представленной работе, благодаря тщательному подбору внутренних параметров метода расчёта FP-LMTO удалось получить результаты, которые не противоречат имеющимся на данный момент экспериментам и предсказать структурную стабильность золота при высоких давлениях и температурах.

Список литературы

1. Shim S., Duffy T. S., Takemura K. Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in Earth's mantle // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2002. Vol. 203. P. 729–739.
2. Greeff C. W., Graf M. J. Lattice dynamics and the high-pressure equation of state of Au // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. 054107.
3. Yokoo M., Kawai N., Nakamura K. G., Kondo K., Tange Y., Tsuchiya T. Ultrahigh-pressure scales for gold and platinum at pressures up to 550 GPa // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. 104114.
4. Dorfman S. M., Prakapenka V. B., Meng Y., Duffy T. S. Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar // *J. Geophys. Res.* 2012. Vol. 117. B08210.
5. Takemura K., Dewaele A. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. 104119.
6. Yokoo M., Kawai N., Nakamura K. G., Kondo K. Hugoniot measurement of gold at high pressures of up to 580 GPa // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. 051901.
7. Batani D., Balducci A., Beretta D., Bernardinello A., Lower T. Hall T. Equation of state data for gold in the pressure range <10 TPa // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, p. 9287–9294.
8. Godwal B. K., Ng A., Dasilva L. Shock melting and Hugoniot calculations for gold // *Phys. Lett. A.* 1990. Vol. 144. p. 26–30.
9. Dubrovinsky L., Dubrovinskaja N., Crichton W. A., Mikhaylushkin A. S., Simak S. I., Abrikosov I. A., de Almeida J. S., Ahuja R., Luo W., Johansson B. Noblest of All Metals Is Structurally Unstable at High Pressure // *Phys. Rev. Lett.* Vol. 2007. 98. 045503; см. также дополнительные материалы EPAPS на сайте журнала.
10. Ishikawa T., Kato K., Nomura M., Suzuki N., Nagara H., Shimizu K. Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 88. 214110.
11. Savrasov S. Yu. Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach // *Phys. Rev. B.* 1996. 54. P. 16470–16486.
12. Perdew J. P. *Electronic Structure of Solids '91.* Berlin. Akademie Verlag. 1991. P. 11.
13. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. 136406.
14. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Structural transitions in indium under high pressure: Ab initio

electronic structure calculations. // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 74. 134113.

15. Singh D. J., Nordstrom L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer. 2nd Ed. 2006.

16. Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M., *Equations of state of six metals above 94 GPa* // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. 094112.

17. Duffy T. S., Shen G., Shu J., Ma Y., Mao Ho-K., Hemley R. J., Singh A. K. *Elasticity, shear strength, and equation of state of molybdenum and gold from x-ray diffraction under nonhydrostatic compression to 24 GPa* // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. p. 6729–6736.

18. Tsuchiya T., Kawamura K., *First-principles electronic thermal pressure of metal Au and Pt* // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, 094115.

19. Glensk A., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. *Understanding Anharmonicity in fcc Materials: From its Origin to ab initio Strategies beyond the Quasiharmonic Approximation* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 114. 195901.

20. Marsh S. P. *Los Alamos Shock Hugoniot Data*. Berkeley CA. University of California Press. 1980.

21. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудолов И. П., Дынин Е. А., Трунин Р. Ф., Чекин Б. С. *Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности* // *ПМТФ*. 1981. № 2, с. 3–34.

22. Errandonea D. *The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K* // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. 033517.

23. Pippinger T., Dubrovinsky L., Glazyrin K., Miletich R., Dubrovinskaia N. *Detection of melting by in-situ observation of spherical-drop formation in laser-heated diamond-anvil cells* // *Física de la Tierra*. 2011. Vol. 23. p. 29–41.

24. Heinz D. L., Jeanloz R. *The equation of state of the gold calibration standard* // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 885–893.

25. Лепешкин С. В., Магницкая М. В., Максимов Е. Г. *Динамика решётки и особенности плавления щелочных металлов Li и Na* // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Vol. 89. вып. 11. с. 688–693.