

Отчет по проведенным расчетам исследовательской группы
pngavryushkin, kdlitasov, adchnyshev

▪ Тема работы.

Ab-initio расчеты кристаллической структуры вещества.

▪ Состав коллектива.

- Литасов Константин Дмитриевич, зав. лаб, ГГФ НГУ (кафедра минералогии и петрографии); ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН
- Гаврюшкин Павел Николаевич - доцент, кафедра минералогии и петрографии ГГФ НГУ; старший научный сотрудник ИГМ СО РАН
- Чанышев Артем Дамирович, аспирант, ГГФ НГУ; инж. ИГМ СО РАН
- Попов З.И., ИГМ СО РАН

▪ Научное содержание работы:

1 Постановка задачи.

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и определению свойств полиморфных модификаций устойчивых в глубинных оболочках Земли и других планет. Проверка полученных расчетных данных экспериментами при высоких давлениях и температурах, и использование расчетных данных для планирования экспериментов. Объекты исследований могут быть разбиты на четыре основные группы:

- карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов
- соединения железа и никеля с легкими элементами: нитраты и карбиды железа, силицид никеля
- ароматические полициклические соединения
- простые вещества: сера, никель

Интервал исследуемых давлений 0-500 ГПа, интервал температур 0-4000 К.

2 Современное состояние проблемы.

На сегодняшний день алгоритмы предсказания структур и расчета свойств твердых тел разработаны до того уровня, на котором возможно не только дополнение экспериментальной работы расчетной, но и в некоторых областях замещение эксперимента расчетом. В качестве примера можно привести теоретическое определение структуры постарагонита на основе известных параметров элементарной ячейки, другие примеры успешного взаимодействия алгоритмов предсказания структур и методов рентгеноструктурной кристаллографии приводятся, например в [1]. Среди алгоритмов предсказания структур наибольшим процентом успеха на сегодняшний день характеризуется код USPEX, основанный на эволюционных алгоритмах. Использование алгоритмов предсказания структур возможно либо на базе теории функционала плотности, либо на базе межатомных потенциалов. Первый способ характеризуется существенно большей точностью и не связан со специфическим типом потенциала, оптимизированного под определенные экспериментальные данные. Для расчета кристаллических структур в рамках теории функционала плотности на сегодняшний день оптимальным является метод пространственно-споряженных плоских волн, наиболее удачно имплементированный в коде VASP, активно используемом в наших расчетах. К сожалению все перечисленные алгоритмы работают в приближении нулевой температуры, поэтому не могут быть использованы для описания результатов эксперимента при высоких температурах. Для проведения расчетов при температуре отличной от нуля необходимо использование методов молекулярной динамики, алго-

ритмы которой в рамках теории функционал плотности наилучшим образом реализованы в уже упоминавшемся коде VASP.

3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Кратко перечислим проведенные на кластере расчеты, классифицировав их по типу, с указанием используемых алгоритмов, объектов исследования и интервалов температур и давлений:

- предсказание структур, код USPEX (<http://uspex.stonybrook.edu>), основанные на эволюционных алгоритмах на базе теории функционала плотности, код VASP (<http://www.vasp.at>).

K_2CO_3 , $T=0K$, $P=0, 50, 100, 150$ ГПа, количество формульных единиц = 1, 2, 3, 4, 5, 6. Для каждого давления проводились расчеты на всех перечисленных количествах формульных единиц. Размер поколения составлял 40 структур, всего в каждом случае было просчитано 30 поколения.

$NiSi$, $T=0K$, $P=0, 100, 200, 300, 400$ ГПа, количество формальных единицы = 1, 2, 3, 4. Детали расчета аналогичны таковым для K_2CO_3 . Помимо предсказания структур для каждого давления было проведено определения устойчивых стехиометрий.

Коронен, $T=0K$, $P=0, 10$ ГПа, количество формальных единицы = 1, 2, 3, 4. Детали расчета аналогичны таковым для K_2CO_3 .

- определение свойств кристаллов при высоких температурах и давлениях

Нафталин, VASP. Расчеты методом решеточной динамики Кристаллическая структура $P-21/c$, молекула $C_{10}H_8$, 2 молекулы на элементарную ячейку. Расчет уравнений состояния в интервале давлений от 0 до 14 ГПа и интервале температур от 300K до 800K а так же для статичной решетки.

Нитрид железа (γ - Fe_4N $Pm-3m$, ϵ - $Fe_3N_{0.75}$ $P3_12$, ϵ - Fe_3N $P3_12$, ϵ - $Fe_3N_{1.25}$ $P3_12$, ϵ - $Fe_3N_{1.5}$ $P3_12$) на интервале давления от 0 до 500 ГПа.

Карбиды железа ($Pnma$ - Fe_3C , $P6_3mc$ - Fe_7C_3 , $Pnma$ - Fe_7C_3 , $Pnma$ - Fe_2C , $Pnnm$ - Fe_2C) на интервале давления от 0 до 500 ГПа.

- молекулярно-динамические расчеты

Арагонит ($CaCO_3$). VASP. $P = 3, 15$ ГПа, $T=100-2000K$ Определение кривой плавления Z-методом на основе молекулярной динамики.

Арагонит ($CaCO_3$). VASP. $P=0, 3, 15$ ГПа. Описание эффектов разупорядочивания ориентации CO_3 треугольников, происходящих в процессе увеличения температуры

4 Полученные результаты.

- предсказание структур,

K_2CO_3 . Определены структуры трех новых полиморфных модификаций стабильных при давлениях более 10 ГПа. Полученные структуры хорошо согласуются с результатами экспериментов по поледенению высокобарических модификаций Li_2CO_3 , и бинарных соединений, что позволило построить общий тренд изменения структур щелочных карбонатов при давлении (рис.1). На основе полученных результатов написана статья, которая в ближайший месяц будет отправлена в редакцию журнала Nature Communications:

K_2CO_3 under pressure - common structural grand for alkaline carbonates and binary compounds. Nature Commincations. IF=10.742

$NiSi$. Предсказана новая высокобарическая полиморфная модификация, более устойчивая чем структура $CsCl$, которая ранее рассматривалась как наиболее вероятная модификация при давлениях больше 250 ГПа (рис.2). Результаты отправлены в редакцию журнала Journal of Applied Crystallography. Pavel N.

Gavryushkin, Zakhar I. Popov, Konstantin D. Litasov. Unbiased crystal structure prediction of NiSi. *Journal of Applied Crystallography*. **IF=3.95** http://submission.iucr.org/submit/j/review_address/sQZV0UVp6C0BKJxX/t098673

Коронен. При проведении расчетов по предсказанию структур хоронена была обнаружена сложность точно эффекта ван-дер-ввальсового взаимодействия и введения соответствующие поправки. Среди имеющихся на сегодняшний день поправок была выбрана дающая наиболее точные результаты. Новую серию расчетов с учетом введенной поправки планируется запустить в начале следующего года.

- определение свойств кристаллов при высоких температурах и давлениях

Нафталин. Получено хорошее качественное согласие для рассчитанных уравнений состояний нафталина во всем рассмотренном интервале давлений и температур с экспериментальными данными. Для давлений ниже 4 ГПа получено хорошее количественное согласие. Изучена динамика решетки кристалла нафталина. Обнаружено, что рассчитанные и экспериментальные значения частот колебаний низкочастотной области плохо согласуются между собой, что обусловлено недостаточно точной параметризацией ван-дер-Ваальсова взаимодействия для уточнения результатов электронной структуры, полученной в рамках теории функционала плотности. Для частот атомных колебаний, обусловленных ковалентными связями, согласие теоретических и экспериментальных данных хорошее.

Полученные результаты опубликованы в статье *Journal of Chemical Physics* **140**, 164508 (2014) Anna Y. Likhacheva, Sergey V. Rashchenko, Artem D. Chanyshv, Talgat M. Inerbaev, Konstantin D. Litasov, and Dmitry S. Kilin Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations. **IF=3.122**

Нитриды железа. Переход γ -Fe₄N в ϵ -Fe₃N_{0.75} будет происходить при давлении 7 ГПа. В области 1 ГПа будет происходить переход из γ -Fe₄N в ϵ -Fe₃N, после 25 ГПа наиболее низкой энталпией будет обладать соединение ϵ -Fe₂N. В районе 42 ГПа возможен переход из ϵ -Fe₃N в ϵ -Fe₃N_{1.25}. А при 10 ГПа ϵ -Fe₃N_{0.75} переходит в ϵ -Fe₃N_{1.5}. Для соединений с низким содержанием азота наблюдается высокий магнитный момент на атомах железа. Магнетизация ϵ -Fe₃N_{0.75} почти не изменилась по сравнению с ϵ -Fe₃N из-за эффекта компенсации, при этом с увеличением концентрации атомов азота в ряду: ϵ -Fe₃N_{0.75}, Fe₃N, Fe₃N_{1.25}, Fe₃N_{1.5} наблюдается падение магнитного момента на атомах железа с 2,01 до 1,47 μ B.

Подготовлена статья в журнал Письма в ЖЭТФ *Теоретическое исследование нитридов железа γ -Fe₄N и ϵ -Fe_xN при давлении от 0 до 500 ГПа / Попов З.И., Литасов К.Д., Гаврюшкин П.Н., Овчинников С.Г., Федоров А.С.* **IF=1.364**

Карбиды железа. Недавние экспериментальные исследования показали предпочтительную устойчивость Fe₃C при параметрах ядра Земли по отношению к Fe₇C₃. Теоретический расчет при 0 К показывает возможную стабильность карбида Fe₂C при давлениях ядра Земли. В связи с этим было проведено теоретическое моделирование карбидов железа при давлениях ядра Земли. Установлены давления магнитных переходов и энергетически устойчивые фазы при 0 К и давлениях ядра Земли. Было обнаружено, что карбид железа Fe₂C с пространственной группой Pnma и Pnnm при давлении 28 ГПа будет иметь одинаковое значение рассчитанной энталпии, а при повышении давления более низкая энталпия будет у карбида с симметрией Pnma. Выше давления 100 ГПа у Fe₂C Pnma будет наблюдаться исчезновение магнитного момента.

Результаты отправлены в редакцию журнала Геология и геофизика Первопринципные расчеты уравнений состояния и относительной стабильности карбидов

железа при давлениях ядра Земли / Литасов К.Д., Попов З.И., Овчинников С.Г., Федоров А.С. IF=1.654

- молекулярно-динамические расчеты

Арагонит (CaCO_3). VASP. $P = 3, 15$ ГПа, $T=100-2000\text{K}$ Определение кривой плавления Z-методом на основе молекулярной динамики.

Арагонит (CaCO_3). VASP. $P= 0, 3, 15$ Гап. Описание эффектов разупорядочивания ориентации CO_3 треугольников, происходящих в процессе увеличения температуры

- молекулярно-динамические расчеты

Была установлены две точки плавления арагонит при давлениях 3 и 15 ГПа. Полученные значения температур плавления находятся в полном соответствии с экспериментальными данными. В настоящий момент полученные данные обработаны, планируется проведения дополнительных расчетов при давлениях 7 и 25 Гап и публикация

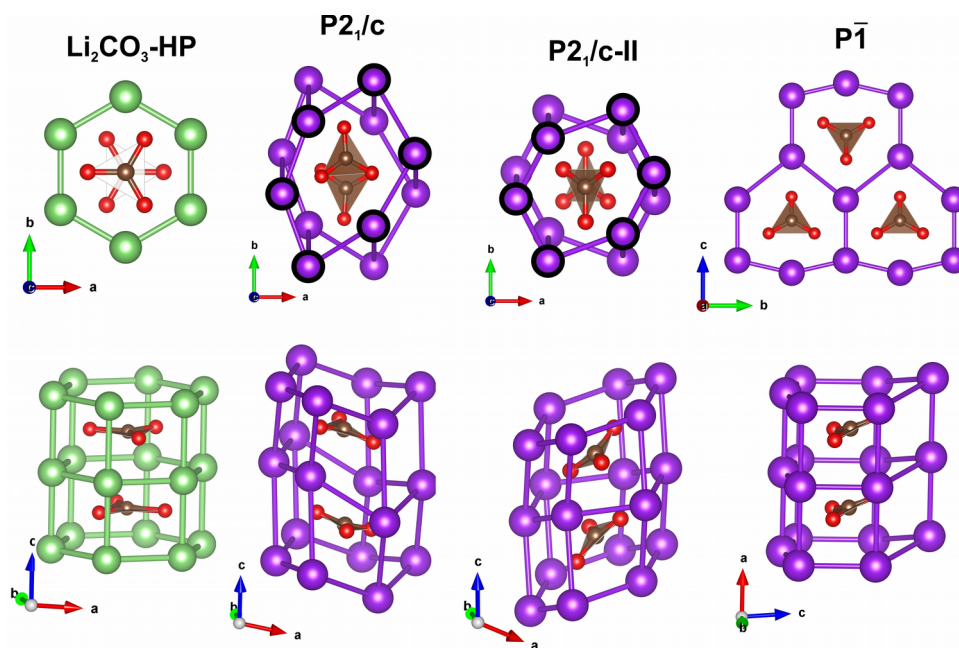
Aragonite melting curve from ab-initio calculations. Geology. IF=4.64

В ходе проведения расчетов по описанию эффектов разупорядочивания был обнаружен новый ранее не фиксировавший полиморфный переход, происходящий при нагревании арагонита на давлении, которые позволяет объяснить целый ряд имеющихся экспериментальных данных по *in situ* дифракции рентгеновских лучей. В случае успешного синтеза этой модификации в последующих экспериментах возможна публикация в одном из лидирующих мировых журналов.

Pavel Gavryushkin, Anatoly Belonoshko, Konstantin Litasov, Anton Shatsky, The new stable polymorph of CaCO_3 . Nature Communications. IF=10.742

Однако, здесь необходимо отметить, что только часть расчетов была выполнена на кластере Новосибирского Государственного Университета, остальные расчеты проводились в на мощностях суперкомпьютерного центра MareNostrum (Испания)

5 Иллюстрации, визуализация результатов.



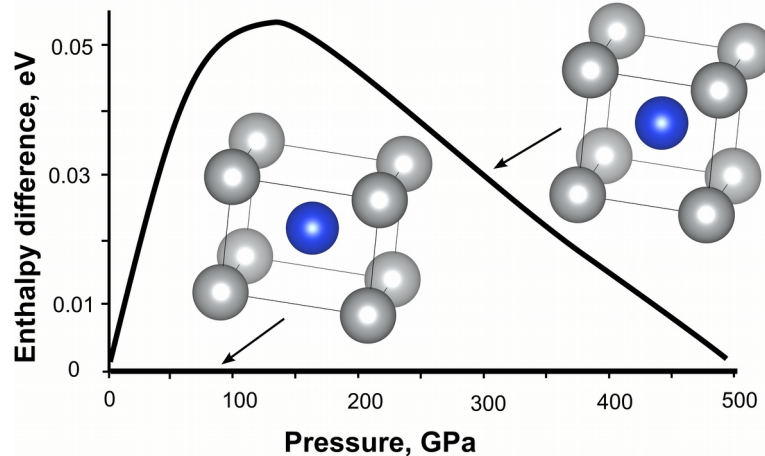


Рис.1. Высокобарические полиморфные модификации K_2CO_3 , полученные на основе расчетов по предсказанию структур

Рис.2. Разность энтропий образований кубической и тетрагональной модификаций NiSi

- **Эффект от использования кластера в достижении целей работы.**

Достижение поставленных целей было бы невозможно без использования вычислительных ресурсов Суперкомпьютерного центра Новосибирского Государственного Университета

- **Перечень публикаций, содержащих результаты работы (если есть). Указать импакт-фактор журнала (Thomson Reuters, РИНЦ,...).**

Pavel N. Gavryushkin, Zakhar I. Popov, Konstantin D. Litasov. Unbiased crystal structure prediction of NiSi. Journal of Applied Crystallography. **IF=3.95** http://submission.iucr.org/submit/j/review_address/sQZV0UVp6C0BKJxX/t098673

Journal of Chemical Physics 140, 164508 (2014) Anna Y. Likhacheva, Sergey V. Rashchenko, Artem D. Chanyshv, Talgat M. Inerbaev, Konstantin D. Litasov, and Dmitry S. Kilin Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: In situ X-ray diffraction study and first principles calculations. **IF=3.122** <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/16/10.1063/1.4871741>

- **Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию.**

Хотелось бы поблагодарить за хорошую организацию и стабильную работу суперкомпьютера системного администратора, Владислава Калюжного. В качестве пожелания можно отметить, что помощь в компиляции и установки научно-исследовательского ПО на суперкомпьютер позволила бы расширить круг решаемых задач, а соответственно и количество публикуемых работ.