



А.Б. Базарбек

**Экстремалды қысымда
темір-никель-фосфидтері мен
никель-сульфидтері үшін
алғашқы есептеулер**

Монография



Астана 2024 ж.

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті
Физика-техника факультеті
Ғарыштық техника және технологиялар кафедрасы

А.Б. БАЗАРБЕК

**ЭКСТРЕМАЛДЫ ҚЫСЫМДА
ТЕМІР-НИКЕЛЬ-ФОСФИДТЕРІ
МЕН НИКЕЛЬ-СУЛЬФИДТЕРІ ҮШІН
АЛҒАШҚЫ ЕСЕПТЕУЛЕР**

Астана, 2024

ӘОЖ 669.01:629.78

КБЖ 34.3:39.6

Б16

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Ғылыми Кеңесімен (2024 жылғы 19 наурыз №16 хаттама) бекітілді.

Рецензенттер:

Гиниятова Ш.Г. – ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің «Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар» халықаралық кафедрасының қауымдастырылған профессоры.

Сергеев Д.М. – ф.-м.ғ.к., профессор, Кеңес Одағының екі мәрте батыры Т.Ж. Бигелдинов атындағы әуе қорғанысы күштері Әскери институтының ғылыми-зерттеу бөлімінің бастығы.

Шункеев К.Ш. – ф.-м.ғ.д., Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университетінің профессоры

Базарбек А.Б.

Б16 «Экстремалды қысымда темір-никель-фосфидтері мен никель-сульфидтері үшін алғашқы есептеулер»: монография. – Астана: Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, 2024. – 129 б.

ISBN 978-601-337-974-6

Монография планетарлық ядролардың құрамы мен құрылымын түсіну үшін экстремалды қысымда темір-никель-фосфидтері мен никель-сульфидтері үшін алғашқы есептеулері негізінде зерттеуге арналған.

Аталған монография «6B07146 – Ғарыштық техника және технологиялар», «6B05304 – Физика», «6B05305 – Ядролық физика» және «6B05323 – Техникалық физика» білім беру бағдарламалары бойынша студенттерге арналған.

ISBN 978-601-337-974-6

ӘОЖ 669.01:629.78

КБЖ 34.3:39.6

© Базарбек А.Б., 2024
© Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, 2024

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ.....	5
1 ЖЕР ЯДРОСЫ ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	8
1.1 Жер құрылымы.....	8
1.2 Жер ядросының құрылымы туралы геофизикалық мәліметтер.....	10
1.3 Жер ядросының құрамы туралы космохимиялық және изотоптық мәліметтер.....	11
1.4 Жер ядросының құрамы мен құрылымын эксперименттік зерттеу.....	14
1.5 Жер ядросының құрамы мен құрылымын теориялық зерттеу.....	16
2 ӘДЕБИ ШОЛУ.....	19
2.1 Темір-фосфор жүйесі.....	19
2.2 Никель-фосфор жүйесі.....	23
2.3 Никель-күкірт жүйесі.....	25
3 КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ.....	29
3.1 Көптеген бөлшектер жүйелеріне арналған Шредингер теңдеуі.....	30
3.2 Борн-Оппенгеймер аппроксимациясы.....	32
3.3 Хартри-Фок әдісі.....	35
3.4 Электрондық тығыздық функциясы әдісі.....	45
3.5 Томас-Ферми моделі.....	47
3.6 Хоэнберг-Кон теоремалары.....	49
3.7 Айырбастау-корреляциялық энергиясы.....	52
3.8 Локальды тығыздық жуықтауы.....	54
3.9 Жалпыланған градиенттік жуықтау.....	56
3.10 Жазық толқындардың негізі және псевдопотенциалдар.....	58
3.11 Квазигармониялық жуықтаудағы тор динамикасы әдісі.....	59
3.12 VASP бағдарламалық платформа арқылы кванттық химиялық есептеулер.....	65
3.13 USPEX алгоритмі.....	67

4 Fe-P ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.....	72
4.1 Есептеу мәліметтері.....	72
4.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу.....	73
4.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы.....	78
4.4 Темір фосфидтеріндегі магниттік момент.....	80
4.5 Эксперименттік және теориялық деректерді салыстыру.....	80
5 Ni-P ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.....	84
5.1 Есептеу мәліметтері.....	84
5.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу.....	85
5.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы.....	89
5.4 Никель фосфидтеріндегі магниттік момент.....	93
5.5 Қолда бар деректермен салыстыру.....	94
6 Ni-S ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.....	96
6.1 Есептеу мәліметтері.....	96
6.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу.....	97
6.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы.....	102
6.4 Никель сульфидтеріндегі магниттік момент.....	107
6.5 Fe-S жүйесімен салыстыру.....	108
ҚОРЫТЫНДЫ.....	111
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	114

КІРІСПЕ

Монография планетарлық ядролардың құрамы мен құрылымын түсіну үшін экстремалды қысымда темір-никель-фосфидтері мен никель-сульфидтері үшін алғашқы есептеулері негізінде зерттеуге арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Жердің және планеталардың ішкі құрылымын егжей-тегжейлі көрсету әрқашан Жер туралы ғылымдар мен космогеохимия саласындағы іргелі зерттеулер саласындағы ең өзекті және ең озық тақырыптардың бірі болып қала береді. Жоғары қысымда темір қосылыстарының жеңіл элементтермен фазалық байланыстарын зерттеу Жер мен планеталар ядросының құрамы мен құрылымын анықтаудың маңызды міндеттерінің бірі болып табылады. Жердің ядросына тән қысымда – ~ 365 ГПа дейін тәжірибе жүргізудің қиындығына байланысты кванттық химиялық *ab initio* есептеулері мұндай зерттеулердің тиімді құралы болып табылады. USPEX, AIRSS және CALYPSO сияқты кристалдық құрылымды іздеу алгоритмдерінің пайда болуымен темір-жеңіл элемент қосылыстары бойынша зерттеулер мен деректердің көлемі айтарлықтай өсті. Атап айтқанда, Fe-C, Fe-H, Fe-O, Fe-Si, Fe-S және Fe-P жүйелерінде 400 ГПа қысымға дейінгі аралық құрамдар мен құрылымдарды іздеу бойынша есептеулер жүргізілді. Fe-P жүйесінен басқа барлық осы есептеулер эксперименттік мәліметтермен сәйкес келеді. Fe-P жүйесі үшін бар нәтижелер қайта қарауды талап етеді. Бұл темірдің көлемді орталықтандырылған құрылымынан алтыбұрышты тығыз орау модификациясына фазалық ауысуымен дәлелденеді, ол Zhao және басқалардың [1] жұмысының нәтижелері бойынша ~ 150 ГПа-да жүреді, бұл тәжірибелік мәннен 10 есе жоғары (~ 13 ГПа). Сондай-ақ, алдыңғы теориялық зерттеу нәтижелері 0-ден 400 ГПа-ға дейінгі барлық қысым диапазонында темір фосфидінің Fe₄P бар екенін көрсетеді, бұл эксперименттік деректерге қайшы келеді. Бұл қайшылықтар Zhao және басқалардың алдыңғы теориялық жұмысында ешқандай түрде талқыланды [1, б. 15987]. Осыған байланысты Fe-P жүйесін қайта зерттеп, қолда бар теориялық және эксперименттік мәліметтермен салыстыру қажет сияқты.

Темір-жеңіл элементтер жүйелерінің көптеген теориялық және эксперименттік зерттеулеріне қарамастан, қасиеттері байқалған сейсмологиялық деректерге сәйкес келетін Жер ядросының

минералогиялық моделі әлі жарияланған жоқ. Бұл сәйкессіздіктің мүмкін себептерінің бірі ядроның негізгі легирленген элементі - никельдің әсерін елемей болып табылады. Жоғары қысымдағы никельді-жеңіл элементтер жүйелері үшін теориялық зерттеулер жүргізілген жоқ. Осылайша, бұл екілік жүйелерді әрі қарай зерттеу және Fe-Ni-X ($X=S, P, Si, C, N, O, H$) үштік жүйелеріндегі ықтимал аралық қосылыстарды іздеу және темір, никель мен жеңіл элементтердің мүмкін изоморфизмін бағалау үшін зерттеу маңызды.

Бұл зерттеу аралық өнімдердің тұрақтылығы және олардың Fe-P, Ni-P және Ni-S жүйелеріндегі құрылымдары туралы жаңа теориялық мәліметтер алуға бағытталған.

Зерттеудің мақсаты

Монографиялық зерттеудің негізгі мақсаты – мүмкін болатын тұрақты қосылыстар мен олардың Fe-P, Ni-P, Ni-S жүйелеріндегі құрылымдарын, сонымен қатар олардың Жер ядросының қысымындағы фазалық қатынастарын анықтау.

Негізгі міндеттері

1. 100-400 ГПа қысым диапазонында Fe-P, Ni-P және Ni-S жүйелерінде тұрақты кристалдық құрылымдарды іздеу үшін есептеулерді жүргізу;

2. Табылған Fe_xP_y , Ni_xP_y және Ni_xS_y құрылымдарының тұрақтылық өрістерін анықтау;

3. Фонондық спектрлерді есептеу және болжанған фазалардың динамикалық тұрақтылығын анықтау;

4. Магниттік моменттің жоғалу қысымын анықтау үшін спин-поляризацияланған есептеулерді жүргізу.

5. Болжамды фазалардың құрылымдық талдауын жүргізу.

Зерттеу нысандары: Fe-P, Ni-P және Ni-S жүйелеріндегі аралық байланыстар.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы.

1. 400 ГПа дейінгі Fe-P жүйесіндегі фазалық қатынастар дұрыс анықталған;

2. Алғаш рет Жер ядросының қысымында Ni-P жүйесі зерттелді және осы жүйедегі фазалық қатынастар орнатылды;

3. Алғаш рет Жер ядросының қысымында Ni-S жүйесі зерттелді және осы жүйедегі фазалық қатынастар орнатылды;

4. Жер ядросының қысымында Ni құрылымындағы S және P араласуының мүмкін шегі белгіленді.

Зерттеу жұмысының теориялық және тәжірибелік маңызы.

Бұл зерттеуде алынған нәтижелер Жер мен планеталар ядроларының құрылымы мен құрамын одан әрі зерттеу үшін іргелі және маңызды болып табылады. Алынған деректер болашақ зерттеулердің басым бағыттарын анықтауға да көмектеседі.

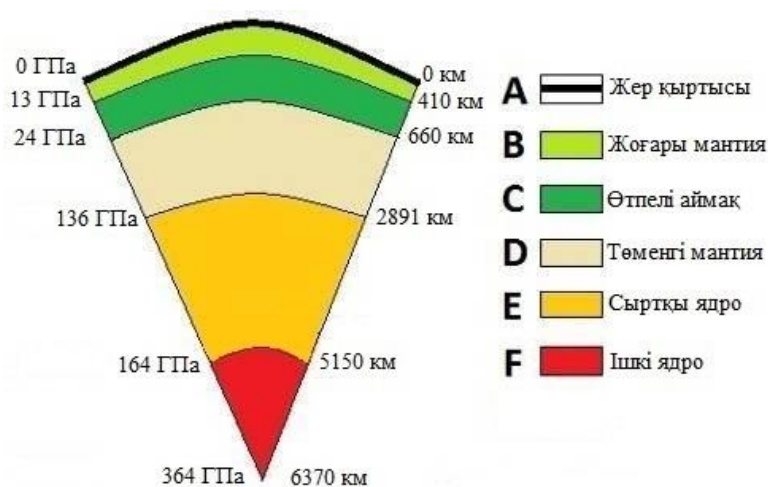
Қолданылу аймағы. Алынған нәтижелер геология, жоғары қысымдағы физика, геохимия мен геофизика салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

Зерттеудің әдістемелік базасы. Бұл жұмыста USPEX бағдарламалық пакетінде енгізілген эволюциялық алгоритмдер аралық композициялар мен кристалдық құрылымдарды іздеу үшін пайдаланылды. Электрондық құрылымды оңтайландыру және есептеу VASP бағдарламалық пакетінде іске асырылған жазық толқын негізін, PAW формализмін және жалпыланған градиент жуықтауын пайдалана отырып, тығыздық функционалдық теориясы шеңберінде жүзеге асырылды. Фонондық спектрлерді есептеу үшін суперклетка әдісі және соңғы ығысу әдісі қолданылды. Бұл есептеу де тығыздықтың функционалдық теориясының шеңберінде жүргізілді.

1 ЖЕР ЯДРОСЫ ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР

1.1 Жер құрылымы

Жер үш негізгі геологиялық қабаттан тұратын құрылымға ие: жер қыртысы, мантия және ядро. Бұл үш қабатты құрылым планетарлық дифференциация процесінің нәтижесі болып табылады және біздің планетамыз пайда болғаннан бері орын алған ең маңызды геологиялық процестердің бірі болып саналады. Бұл қабаттардың әрқайсысының өзіндік ерекше химиялық құрамы, фазалық сипаты (қатты, сұйық немесе газ тәрізді) және физикалық қасиеттері бар [2 сілтемені қараңыз]. Жердің егжей-тегжейлі құрылымы 1.1-суретте көрсетілген.



1.1-сурет-Жердің ішкі құрылымы

Жер қыртысы-жердің сыртқы қабаты, ол жер массасының 1% - дан азын құрайды. Бұл қабат, өз кезегінде, құрамы негізінен базальттармен ұсынылған неғұрлым тығыз және жұқа мұхиттық қыртысқа және құрамы негізінен граниттермен ұсынылған аз тығыз және күшті континентальды қыртысқа бөлінеді [3].

Мантия жер қыртысының астында жатыр және жер массасының шамамен 68% құрайды. Ол темір мен магнийге бай ыстық, тығыз, қатты жыныстардан тұрады. Мантияның қабығы мен жоғарғы бөлігі литосфераны құрайды, ол үлкен және кіші плиталарға бөлінеді [4].

Ядро жердің орталығы болып табылады және жер массасының шамамен 31% құрайды және екі бөліктен тұрады: сұйық сыртқы ядро және қатты ішкі ядро. Минералға бай қабық пен мантиядан

айырмашылығы, ядро барлығы дерлік металдан, атап айтқанда темір мен никельден тұрады [5].

Біздің ядро туралы түсінігіміз өте аз тікелей дәлелдерге және көптеген жанама бақылауларға негізделген. Тікелей дәлелдер сейсмология, геодезия, гео-және палеомагнетизмнен, сондай-ақ салыстырмалы түрде жақында изотоптық геохимиядан алынған [6]. Мұның жанама дәлелі-геохимия, космохимия және метеоритика; ядро жүйесіне одан әрі шектеулер эксперименттік петрология, минералдар физикасы, *ab initio* есептеулері және жердің энергетикалық бюджетін бағалау (мысалы, геодинамикалық есептеулер, ядро кристалдануы, ядро-мантия шекарасы арқылы өтетін жылу ағыны) зерттеулерінен алынған. 1.2-суретте жер ядросының зерттеулеріне қысқаша шолу және пәндер арасындағы салыстырмалы байланыс берілген.



1.2-сурет - Жер ядросын зерттеуге қатысатын пәндер арасындағы салыстырмалы байланыс

Жоғарғы қатарда келтірілген зерттеулер ядроның қасиеттеріне тікелей дәлел келтіреді. Ортаңғы қатардағылар жер ядросының құрамы туралы жанама мәліметтер береді, ал төменгі қатарда көрсетілген пәндерден алынған мәліметтер ядроның күйі мен оның қалыптасу жағдайларын сипаттайды.

Жердің ішкі ядросының нақты құрамы мен құрылымын білу Жалпы Жердің ішкі құрылымы мен динамикасын жақсы түсінуге мүмкіндік береді, сонымен қатар біздің планетамыздың қалыптасуы, дифференциациясы және эволюциясы модельдеріне түбегейлі әсер етеді.

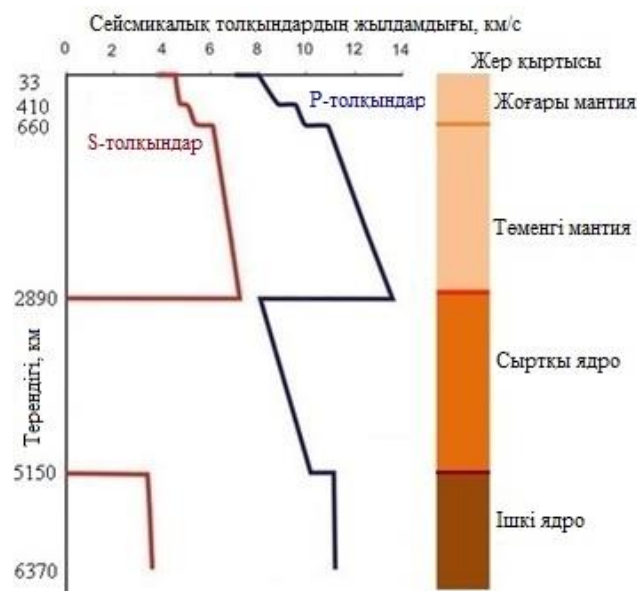
1.2 Жер ядросының құрылымы туралы геофизикалық мәліметтер

Біздің планетамыздың ішкі құрылымы мен құрамын зерттеу әдістері ретінде екі негізгі топ арқылы анықтауға болады: геологиялық және геофизикалық әдістер [7].

Жердің терең құрылымы туралы мәліметтер геофизикалық әдістермен алынған делдалдық деректерді, алдымен геофизикалық зерттеу жұмыстарының көмегімен өлшенетін әртүрлі физикалық параметрлердің тереңдігімен өзгеру заңдылықтарын талдауға негізделген [8]. Жердің ішкі құрылымының модельдерін әзірлеу сейсмикалық толқындардың таралу деректеріне негізделген сейсмикалық бақылаулардың көрсеткіштеріне негізделген. Жер сілкінісі мен күшті жарылыстардың эпицентрінде серпімді тербелістер деп аталатын сейсмикалық толқындар пайда болады. Бұл толқындар көлемді сейсмикалық толқындарға бөлінеді. Сол сияқты, геофизикалық зерттеулерде қолданылатын көлемдік толқындар бойлық және көлденең болып бөлінеді.

Бойлық толқындардың таралу жылдамдығы жоғары, мұнда серпімді механикалық тербелістер таралу бағыты бойынша жүреді және алдымен сейсмикалық қабылдағыштармен бекітіледі. Оларды басқаша бастапқы немесе Р-толқындар деп атайды (ағылшын тілінен «primary» - бастапқы) және бұл толқындар кез-келген материалдан өтеді. «Баяу» көлденең толқындар деп аталады S-толқындар (ағылшынша «secondary» - екінші), мұнда тербелістер таралу бағытына перпендикуляр [9]. Көлденең толқындардың маңызды ерекшелігі бар екені белгілі-олар тек қатты ортада таралады, өйткені Сұйықтықтар мен газдардағы сдысу модулі нөлге тең.

Жердің сыртқы қабығында Р-толқындарының жылдамдығы 8 км/с дейін күрт төмендейді, ал S-толқындары толығымен жоғалады [10]. Көлденең толқындардың жоғалуы сыртқы ядро сұйық күйде болады деген гипотезаны білдіреді. Сыртқы ядродан (5150 км) төмен ішкі қабық орналасқан, онда р толқындарының жылдамдығы артады және S толқындары қайтадан тарала бастайды, бұл ядроның қатты күйін көрсете алады (1.3-сурет).



1.3-сурет - Жердің сейсмикалық моделі

Нәтижесінде біздің планетамыздың ішкі бөлігіндегі сейсмикалық толқындардың таралу жолдары мен жылдамдығын зерттеу оның ішкі құрылымының сейсмикалық моделін құруға мүмкіндік берді [11].

1.3 Жер ядросының құрамы туралы космохимиялық және изотоптық мәліметтер

Жердің ішкі құрылымы туралы геофизикалық мәліметтерден басқа, ғарыштық денелерді зерттеу арқылы бағалауға болады [12]. Метеориттер өздерінің бастапқы құрамын сақтап қалды, сондықтан оларды қалыптаспаған планеталардың ядролары ретінде ұсынуға болады деп болжануда. Сонымен қатар, метеориттердің құрамы мен жер ядроларының құрамы ұқсас деп саналады. Осылайша, осы ғарыштық денелердің табылуы жер ядросының құрамын анықтауда белгілі бір прекурсор бола алады.

Күн жүйесінің планеталары мен хондрит метеориттерінің құрамы жердің құрамын анықтауда бастапқы нүкте ретінде қарастырылады [13]. Біздің Күн жүйесі құрамы жағынан біркелкі емес. Жердегі планеталар алып планеталарға және әсіресе CI кіші тобының қарабайыр хондритті метеориттеріне (гидратталған силикаттардың көптігімен сипатталады) қатысты Ұшпа компоненттермен айтарлықтай сарқылуда. Метеориттер үш негізгі түрге бөлінеді: темір, темір тас және тас [14]. Осы қарапайым жіктеудің арқасында біз планетарлық дифференциация туралы алғашқы түсінігімізді аламыз. Тас метеориттерінің көп бөлігі Күн жүйесінің әлсіз сараланған заты,

ахондриттердің шағын тобы – сараланған тас метеориттері [15]. Бірінші жуықтаудағы метеориттердің систематикасы планеталардың ішкі құрылымын көрсетеді. Планетаның жалпы құрамы дифференциалданбаған хондрит метеориттеріне сәйкес келеді, планеталардың дифференциалданған бөліктері – ядро, мантия және кортекс–темір (ядро-мантия шекарасы) және ахондрит (мантия және кортекс) метеориттеріне сәйкес келеді [16].

Хондриттердің ішінде үш негізгі топты ажыратуға болады: көміртекті, энстатитті және қарапайым. Құрамында көбінесе органикалық көміртегі бар көміртекті хондриттер тотыққан және темірдің негізгі бөлігі силикаттарда FeO түрінде шоғырланған. Анықтамалық үлгі бойынша олардың арасында негізгі кіші топтар ерекшеленеді: CI – Ivuna, CM – Mighei, CO – Ornans, CV – Vigarano және кіші CR – Renazzo, CK – Karoonda, CB-Bencubbin. Жоғары Fe кіші тобы CH [17] деп аталады. Сирек кездесетін тасты метеориттер тобы болып табылатын CI үлгілері хондриттер көптеген елдерде, соның ішінде Танзанияда да табылды (1.4-сурет).

Энстатит хондриттері ең азаяды және металл темір құрамы бойынша EH және EL топтарына бөлінеді. Кәдімгі хондриттер метеориттердің кең таралған түрі бола отырып, тотығудың аралық орнын алады. Металл мен оксид темірінің арақатынасы бойынша олар h (жоғары металл), L және LL топтарына бөлінеді [18].



Сурет 1.4- Танзанияда табылған CI хондрит

Жердің жалпы құрамының кейбір геохимиялық және изотоптық сипаттамалары энстатит хондритіне сәйкес келеді. Кейбір ғалымдар Жер энстатит хондритіне ұқсас материалдан пайда болды деп санайды, кеш 10-20 мас қоспамен. көміртекті хондриттерге жақын тотыққан материалдың % - ы [19]. Дәлірек бағалауды жасау қиын, сондықтан

метеориттермен салыстыруды жердің құрамын анықтаудың бастапқы нүктесі ретінде ғана қолдануға болады. CI кіші тобының көміртекті хондриттері ерекше. Олардың құрамында Ұшпа компоненттердің максималды саны бар, құрамында хондрул жоқ және құрамы бойынша күн фотосферасының затына сәйкес келеді, егер ең Ұшпа элементтер ескерілмесе (N, N, C). Олар сондай-ақ Жердің құрамын анықтайтын модельдік жүйе ретінде қарастырылады [20, 21].

Егер біз метеориттердегі элементтердің санын және біздің Күн жүйесіндегі жұлдыздардың құрамын салыстыратын болсақ, онда Жер бетінде орналасқаннан гөрі бірнеше есе көп ауыр элементтерге ие болуы керек: мысалы, жоғарғы тау жыныстарында және жоғарғы мантия жыныстарында кездесетіннен гөрі темір көп [22]. Нәтижесінде, темір ең қолайлы үміткер болып табылады, өйткені ол ең жоғары тығыздыққа ие және ғарышта да, біздің планетамызда да өте көп. Бірақ Темірдің өзі тиісті қасиеттерге ие емес, өйткені Жер қойнауында тағы бір элемент - никель бар дегенді білдіреді, сонымен қатар көптеген ғалымдар металл кремнийінің әлі де айтарлықтай мөлшері (шамамен 10-20%) бар деп санайды [23]. Мұның бәрі темірден басқа құрамында никельдің едәуір мөлшері бар металл метеориттермен салыстырылады.

Сонымен қатар, ғалымдар темір метеориттері жердің орталығында темір-никель құрамы бар кішкене, ыдыраған немесе соқтығысқан планетаның қалдықтары болуы мүмкін деп санайды [24].

Жердің ішкі ядросының жоғары қысымы мен температурасы жағдайында темір фазалық өзгерістерге ұшырап, ядроның қасиеттеріне әсер ететін әртүрлі құрылымдар түзе алады. Жер ядросының құрамы мен қасиеттерін, соның ішінде темірдің рөлін зерттеу біздің планетамыздың динамикасы мен эволюциясын түсінудің кілті болып табылады [25].

Дегенмен, Жердің ішкі қабығы тек таза темірден және оның никельмен қорытпасынан тұра алмайды, өйткені темір мен никель темірінің тығыздығы жер ядросына сәйкес келетін қысымдардағы метеорлық құрамның тығыздығы біздің планетамыздың сыртқы ядросындағы «ядролық» заттың тығыздығынан шамамен 10-15% жоғары [26]. Бұл тығыздықтың жетіспеушілігін планетаның ішкі қабығында жеңіл элементтердің қоспаларының болуымен түсіндіруге болады. Силикатты топырақ моделі мен элементтердің космохимиялық құрамын салыстыру негізінде негізгі жеңіл элемент

рөліне негізгі үміткерлердің саны аз болды, соның ішінде N, C, N, O, Si, P және s [27].

Сондықтан Fe-Ni қорытпаларындағы фосфор мен күкірттің әрекеті зерттеушілерді қызықтырды, өйткені екі элемент те жер ядросының ықтимал маңызды құрамдас бөлігі болып табылады. Осыған байланысты жоғары қысымда Fe-P, Ni-P, Fe-S және Ni-S қосылыстарының әрекетін түсіну планетарлық ядролардың қасиеттерін талқылау және шектеу үшін өте маңызды. Нәтижесінде, осы екілік қосылыстардың құрылымдары мен қасиеттері алдағы зерттеу үшін үлкен назар аударуға лайық.

Ядро құрамын бағалау геохимиялық және космохимиялық пайымдаулардан бастап біздің планетамыздың бастапқы құрамын есептеуге және элементтердің қалған геосфераларда қандай үлесі орналасқанын есептеуге болады және осылайша ядро құрамының бағаларын құра алады [28]. Мұндай есептеулерде элементтердің балқытылған темір мен силикат фазалары арасында таралуы бойынша жоғары қысымдағы эксперименттік жұмыстар айтарлықтай көмек көрсетеді.

1.4 Жер ядросының құрамы мен құрылымын эксперименттік зерттеу

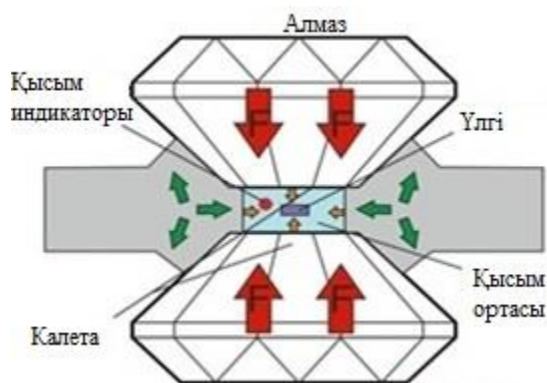
Ядро біздің планетамыздың ең ыстық бөлігі екенін білсек те, оның нақты температурасын анықтау өте қиын. Жер қабығындағы температураның өзгергіштігі қысымға, жердің айналуына және ядро элементтерінің өзгертін құрамына байланысты. Әдетте, температура шамамен 4400°C-тан 6000°C-қа дейін өзгереді [29]. Жердің ішкі ядросы ыстық, тығыз шар және оның радиусы шамамен 1220 км. ішкі қабықтағы Температура шамамен 5200°C, ал қысым шамамен 365 ГПа [30].

Әрине, ғалымдар бұл деректерді жер қойнауындағы экстремалды жағдайларға қатысты физикалық есептеулерден эксперименталды түрде тексергісі келді. Өкінішке орай, ұңғыманы жердің өзегіне дейін бұрғылау және зондты сол жерге түсіру техникалық тұрғыдан мүмкін емес. Ең терең бұрғылау КСРО-дағы Кола түбегінде 12 262 метр тереңдікте болды және 1991 жылы аяқталды. Тау жыныстарының, геологиялық гетерогенділіктің және басқа да әртүрлі себептердің біркелкі емес бұзылуына байланысты ұңғыманың ұңғымасы қисық болды, нәтижесінде максималды тереңдікте ұңғыманың вертикалынан

ауытқу шамамен 840 метрді құрады [31]. Жоғары температура мен қалыптан тыс қысым көп жағдайда мұқият зерттеуді қиындатады, өйткені құрылғылар жай ғана істен шығады немесе кенжарда жоғалады. Содан бері шамамен 30 жыл өтті және ірі газ және мұнай кен орындарын игеру мақсатында басқа елдерде өте терең ұңғымалар бойынша жұмыстар жүргізілгеніне қарамастан, қазіргі уақытта оның ішкі қабығын ғылыми зерттеу үшін Жердің орталығына бұрғылау туралы ақпарат жоқ.

Батыс елдерінде ультра терең бұрғылаудың тиімділігін арттыру үшін белсенді зерттеулер жүргізілуде. Мысалы, жаңа бұрғылау ерітінділері нанотехнологияларды қолдана отырып жасалады және титан қорытпаларын қолдана отырып тұрақты жеңіл бұрғылау құбырлары жасалады және т.б. сонымен қатар, Америка Құрама Штаттарында ғарыштық технологияларды ультра терең бұрғылауда қолдану жоспарлануда [32]. Алайда, бұл әзірлемелердің барлығын ғалымдар болашақта ғана жүзеге асыра алады. Мүмкін, бұл мүмкін боладымантияның фантастикалық тереңдігіне немесе тіпті жердің өзегіне ене алатын жабдық жасаңыз. Сондықтан, әзірге зертханада эксперимент арқылы ғана нәтиже алу керек.

Жоғары қысымды имитациялау үшін ядрода (360 ГПа) зертханалық эксперименттер жүргізіледі, мұнда қабықтағы күштер мен реакцияларды зерттеудің ең құнды құралы Алмаз anvili бар ұяшық болып табылады (1.5-сурет). Алмаз anvili бар жасуша ретінде біздің планетамыздағы ең қатты зат – Гауһар қолданылады. Құрылғы ядро температурасын имитациялау үшін рентгендік лазерді пайдаланады. Лазер сәулесі олардың арасындағы үлгіні қысатын екі гауһар арқылы өтеді. Өздеріңіз білетіндей, гауһар тастар фотондарды энергияның кең диапазонында, соның ішінде спектрдің оптикалық және инфрақызыл бөліктерінде әлсіз сіңіреді және рентген сәулелері үшін іс жүзінде мөлдір [33]. Бұл ерекшеліктер Алмаз anvильдерін жердің терең жер қойнауының орталығына сәйкес келетін жағдайларда темір-никель қорытпаларын зерттеудің бірегей құралына айналдырады.



1.5-сурет-Гауһар анвилі бар ұяшық

Эксперименттер кезінде сатылымда бар зергерлік гауһар тастардың anvильдері де қолданылады. Алайда, эксперименттік әдістің пысықталғанына қарамастан, ғалымдар гауһар тастардың істен шығуына қарсы емес. Сонымен қатар, рекордтық қысымға қол жеткізуге байланысты эксперименттерде зақым сөзсіз түсіру сатысында anvильденеді, бұл мұндай зерттеулердің жоғары құнына әкеледі [34].

1.5 Жер ядросының құрамы мен құрылымын теориялық зерттеу

Зертханалық эксперименттерге балама заманауи кванттық химиялық әдістерді қолдана отырып компьютерлік модельдеу болып табылады. Жер ядросының құрамы мен динамикасының дәйекті модельдерін құру үшін *ab initio* алынған деректердің жоғары сенімділігін көрсететін есептеулер [35, 36]. *Ab initio* әдістерін қолдана отырып, компьютерлік модельдеу көмекші эмпирикалық болжамдарды қоспай, яғни кванттық механика теңдеулерін тікелей шешу арқылы алғашқы іргелі принциптерден есептерді шешуге ықпал етеді [37]. Бұл әдіс туралы толығырақ екінші бөлімде сипатталған.

Жер ядросының құрамы мен қасиеттері туралы негізгі есептеулер іргелі физикалық заңдар мен принциптерге, атап айтқанда кванттық механика мен термодинамикаға негізделген теориялық модельдеу болып табылады. Мұндай есептеулер келесі қадамдар мен аспектілерді қамтуы мүмкін:

- Электрондық құрылым: ядроны құрайтын атомдардағы ішкі электрондардың электрондық құрылымын анықтау. Мұны Хартри-Фок (HF) немесе тығыздықтың функционалдық әдістері (DFT) сияқты кванттық механика әдістері арқылы жасауға болады.

- Байланыс энергиясын есептеу: Жер ядросының ішіндегі атомдар арасындағы байланыс энергиясын есептеулер. Бұл байланыс энергиясы ядрода қандай элементтер мен изотоптардың басым болатынын анықтайды.

- Термодинамикалық зерттеулер: тереңдікке байланысты Жер ядросының қысым мен температура сияқты термодинамикалық қасиеттерін бағалау.

- Фазалық ауысуларды модельдеу: Жердің ядросы әртүрлі фазалар арасында, соның ішінде сұйық және қатты фазалар арасында ауыса алады. Алғашқы принциптер бойынша есептеулер фазалық ауысулардың шарттары мен қасиеттерін зерттеу үшін пайдаланылуы мүмкін.

- Радиоактивті есептеулер: Жердің ядросында болып жатқан радиоактивті процестер мен олардың жалпы жылу балансына қосқан үлесін талдау.

- Сейсмикалық мәліметтермен салыстыру: теориялық есептеулердің нәтижелері Жерді сейсмикалық зерттеулердің мәліметтерімен, соның ішінде сейсмикалық толқындардың таралу жылдамдығы туралы мәліметтермен салыстырылады.

- Геодинамикалық модельдеу: плиталардың тектоникасы және мантия конвекциясы сияқты геодинамикалық процестерді және олардың ядро құрылымына әсері.

- Геохимиялық мәліметтермен салыстыру: тау жыныстарындағы минералдар мен элементтердің құрамын зерттеу нәтижесінде алынған геохимиялық мәліметтермен салыстыру, бұл Жер ядросының құрамының үлгілерін растауға көмектеседі.

- Құрамның магнит өрісіне әсері: Жер ядросының құрамын зерттеу ядродағы құрам мен жылу процестерінің Жердің магнит өрісінің пайда болуына және сақталуына әсерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

- Ғарыштан алынған деректермен салыстыру: изотоптық деректер мен теориялық есептеулер метеориттер мен астероидтар сияқты ғарыштық объектілердің құрамын талдау және оларды Жер құрамымен салыстыру үшін пайдаланылуы мүмкін.

- Тау-кен өнеркәсібі қолданбалары: Жердегі материалдардың құрамы мен қасиеттерін зерттеу геологтар мен тау-кен компанияларына металдар мен минералдар сияқты пайдалы қазбаларды жақсырақ түсінуге және табуға көмектеседі.

- Ресурстарды бағалау: есептеулер мен композициялық зерттеулердің нәтижелері мұнай, газ және пайдалы қазбалар сияқты табиғи ресурстардың таралуы мен қолжетімділігін анықтауға көмектеседі.

- Экологиялық зерттеулер: Жер мен судың құрамы туралы изотоптық мәліметтер қоршаған ортаның жағдайын және ондағы өзгерістерді бақылау және бағалау үшін экологиялық зерттеулерде қолданылады.

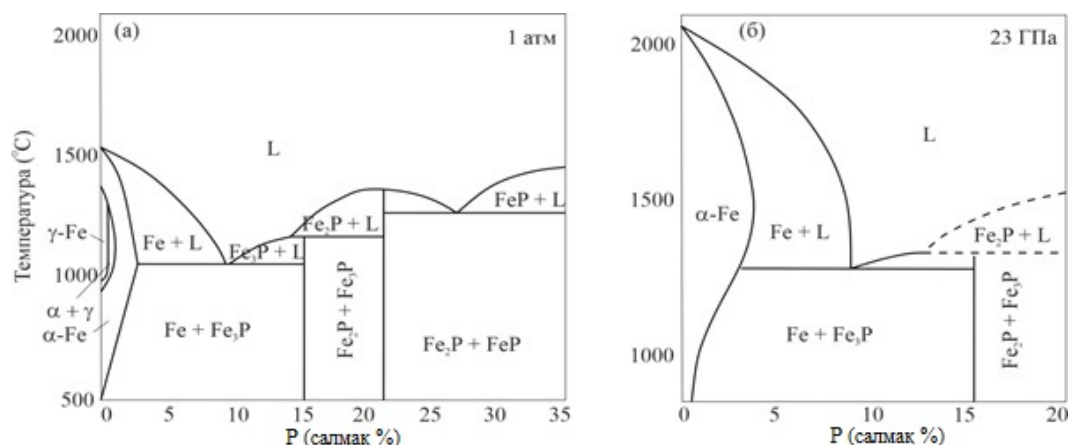
Жоғарыда айтылғандардан алғашқы принциптегі есептеулер Жер ядросының құрылымы мен қасиеттерін терең түсінуге бірегей мүмкіндік береді және геофизика, геология және планета ғылымында маңызды рөл атқарады деп айтуға болады.

2 ӘДЕБИ ШОЛУ

2.1 Темір-фосфор жүйесі

Фосфор Жердің ішкі ядросындағы негізгі жеңіл элементтің рөліне дәстүрлі үміткер емес [38]. Алайда, жоғарыда айтылғандай, метеориттерде әр түрлі Fe-Ni фосфидтерінің кең таралуы [39-42] Күн жүйесінің алғашқы тарихындағы жер мен кіші планеталық жануарлардың ядроларында Фосфор қосылыстарының едәуір мөлшері болуы мүмкін екенін көрсетеді.

Fe–P жүйесіндегі атмосфералық қысым кезінде үш аралық қосылыс белгілі – FeP, Fe₂P және Fe₃P [43,44] (2.1 а-сурет). Ұқсас фазалар эксперименттерде және 23 ГПа жоғары қысымда байқалады (2.1 б-сурет).



а-атмосфералық қысым кезінде; б-23 ГПа кезінде

2.1–сурет-Fe-P жүйесіндегі фазалық қатынастар

Ескертпелер:

1. Дереккөз бойынша құрастырылған [44, р. 706; 45]
2. L әрпі балқу фазасын көрсетеді

Атмосфералық қысым кезінде FeP MnP типті құрылымға ие, *Pnma* кеңістіктік тобымен сипатталады және FeS изоструктуралық жоғары барикалық модификациясы болып табылады. P–T анықтау үшін берілген құрылымның тұрақтылық өрістері, Gu және т.б. [46] рентгендік ұнтақты дифракция әдісі және Мессбауэр спектроскопиясы арқылы FeP фазалық тұрақтылығын 15,6 ГПа және 1800 ± 200 К дейін зерттеді. Сондай-ақ, бұл жұмыста келесі параметрлері бар FeP күй теңдеулері алынды: $V_0=92.91(8)$ Å³, $B_0=205(7)$ ГПа және $B'_0=4$.

Мессбауэр спектроскопиясы арқылы алынған нәтижелер электронды құрылымда 15,6 ГПа-ға дейін ешқандай өзгерістер болмайтынын көрсетеді, бірақ қысымның жоғарылауымен FeP_6 -октаэдр бұрмалануының төмендеуін көрсетеді [46, б.155]. Тығыздықтың функционалдық теориясы шеңберінде кристалдық құрылымдарды іздеудің CALYPSO әдісін қолдана отырып, Yan [47] 150 ГПа дейінгі жоғары қысымда FeP құрылымдық тұрақтылығын зерттеді. Нәтижесінде FeP алғаш рет 87,5 ГПа-дан жоғары қысымда MnP типті төмен барикалық фазадан FeSi типті қарапайым текше фазаға құрылымдық фазалық ауысудан өтетіні көрсетілді. Көшу көлемнің 4,3% төмендеуімен қатар жүреді. Берілген жоғары барикалық фазаның пайда болуы MnP типті фазада FeP_6 -полиэдрдің бұрмалануының жоғарылауына әкеледі, ал Fe атомдарының координациясы 6-дан (MnP типті құрылымда) 7-ге дейін (FeSi типті құрылымда) өсті. Сондай-ақ, бұл жұмыста FeSi типті жаңа жоғары барикалық құрылым жоғары және атмосфералық қысымда динамикалық тұрақты екендігі көрсетілген [47, p.206].

Атмосфералық қысым кезінде Fe_2P баррингерит құрылымында ($P-62m$) ұсынылған деп есептелді [48,49]. Dera және т. б. [49, б. 10305] 40 ГПа және 1400 К дейін рентгендік ұнтақ дифракциясымен біріктірілген лазермен қыздырылған гауһар жасушасында синтетикалық баррингерит (Fe_2P) эксперименттерін жүргізді. Co_2Si ($Pnma$) типті құрылымға фазалық ауысу 8,0 ГПа және 1400 К кезінде анықталды. атмосфералық қысымға дейін бөлме температурасында метастабильді сөндіруге ұшырайды, содан кейін қайта қыздырғанда қайтадан баррингерит болады [49, p.10307]. Алынған эксперименттік нәтижелер полиморфты модификациялардың қайсысы төмен температуралы, ал қайсысы жоғары температуралы деген сұраққа нақты жауап беруге мүмкіндік бермейді. Bhat және басқалар [50] Fe_2P негізгі күйінің $P-62m$ және $Pnma$ фазаларына қатысты құрылымдық тұрақтылығын жүйелі түрде зерттеді негізгі есептеулер тығыздық функциясының теориясына негізделген. $Pnma$ ромбтық фазасының $P-62m$ фазасына қарағанда энергиясы төмен екені анықталды, бұл авторлардың пікірінше эксперименттік бақылауларға қайшы келді. Нәлдік тербелістердің үлесін есепке алу энергия айырмашылығын азайтты, бірақ алтыбұрышты фазаны тұрақтандыру үшін жеткіліксіз болды. Bhat экспериментімен келісу үшін және т.б. [50, p. 215405] Хаббард параметрін (түйіндегі электронды корреляцияны ескереді)

[48, p. 1253] және нөлдік спиндік ауытқуларды есепке алды. Авторлардың пікірінше, бұл кванттық әсерлер көлемді материалдың құрылымдық тұрақтылығына айтарлықтай әсер ететінін анықтайтын бірегей (жалғыз) нәтиже [50, б.215406]. Алайда, Litasov және т. б. эксперименттік зерттеудің соңғы нәтижелері [51] аллабогданит атмосфералық қысым мен 773 К-ден төмен температурада Fe_2P термодинамикалық тұрақты полиморфты модификациясы екенін көрсетті. Ампулалар және тиісті өзгерістер Nakajima рентгендік дифракция эксперименттерінің *in situ* негізінде 42 ± 2 ГПа-дан жоғары температурада бастапқы қоспаның стехиометриясы және т. б. [52] аллабогданит (C22) құрылымынан Co_2Si (C37) типті құрылымға Fe_2P -ге жаңа фазалық ауысуды тапты. Бұл екі құрылымның симметриясы бірдей болғанымен, фазалық ауысу кезінде ромбтық элементар жасуша *a* осі бойынша қысқарады және *c* осі бойынша ұзарады, фосфордың координациялық саны 9-дан 10-ға дейін артады, ал көлемі 2% - ға азаяды. C37 типті жаңа Fe_2P фазасы кем дегенде 83 ГПа дейін тұрақты болды [52, б.1753].

Атмосфералық қысым кезінде Fe_3P шрейберзит құрылымына ие (I-4). Жоғары қысымда шрейберзит құрылымы өзгереді. Сонымен, Скотт және басқалар [53,54] 300 К температурада 30 ГПа-ға дейінгі гауһар жасушасында эксперименттер жүргізді, кейбір Fe_3P үлгілері 2000 К температураға дейін жоғары қысымда лазермен қыздырылды және термиялық сөндіруден кейін зерттелді. Авторлар 8 ГПа-дан төмен шрейберзиттің бірлік ұяшығының өзгеруі $K_0 = 159(1)$ ГПа көлемді серпімділік модулі бар екінші ретті Берч-Мурнаган күй теңдеуіне сәйкес келетін тегіс *P-V* қисығымен сипатталатынын көрсетті. 8 ГПа-дан жоғары шрейберзит құрылымы айтарлықтай тығыздалады, ал 17 мен 30 ГПа арасында рентгенограммада анықталмаған құрылымның шыңдары байқалады. Анықталмаған атмосфералық қысымға декомпрессиядан кейін құрылым қайтадан шрейберзит құрылымына өтеді [53, б.6302]. Gu және т.б. [55] жоғары қысымды Fe_3P күйін негізгі есептеулер мен поршенді рентгендік дифракция арқылы зерттеді. Теориялық есептеулер құрылымдық ауысумен бірге жүретін 40-65 ГПа магниттік күйреуді анықтады. Авторлардың пікірінше, мүмкін болатын жоғары барикалық модификация цементиттің бұрмаланған құрылымы (*Pnma*) немесе *P4/mnc* симметриялы құрылымы болып табылады. Лазермен қыздырылған гауһар жасушасында тәжірибелер 64 ГПа және 1650 К

дейін жүргізілді. Авторлар *I-4* құрылымынан 64 ГПа және 1650 К кезінде болжамды *P4/mnc*-ге фазалық ауысуды тіркеді. 17 және 40 ГПа қысымдарда тор параметрлері мен қысыммен термиялық кеңею коэффициенттерінің үзіліссіз өзгерістері байқалды, бұл магниттік ауысуды көрсетуі мүмкін. Жақында Zhao зерттеуі және басқалар. [1, б. 15990] бөлшектер тобын оңтайландыру әдісі арқылы Fe_3P -*Cmcm* жаңа жоғары барикалық модификациясы табылды. Осы зерттеуге сәйкес, Fe_3P -*Cmcm* 70 ГПа-дан жоғары қысымда *I-4*, *P4/mnc* және *Pnma*-ға қарағанда энергетикалық жағынан тиімді фаза болып табылады. Сонымен қатар, соңғы деректер бойынша [56] жоғары қысымда Fe_3P 40 ГПа дейін термодинамикалық тұрақтылықты көрсетті және тетрагональды құрылымға кристалданады.

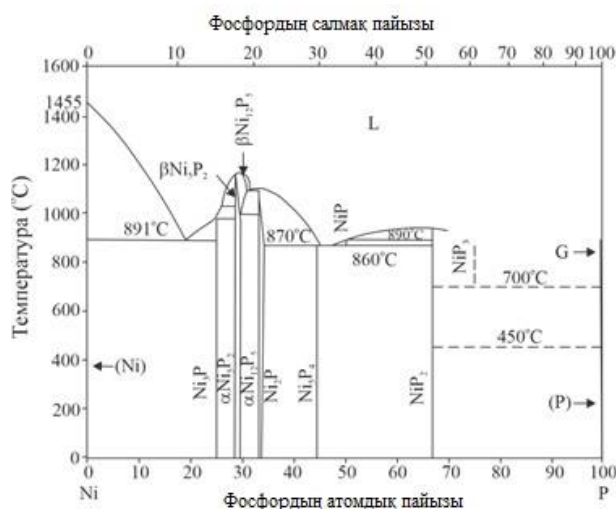
Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды іздеу бойынша жалғыз зерттеу Fe-P жүйелері жүргізді Чжао және басқалар [1, б. 15988]. Құрылымдарды болжау Fe_xP_y стехиометриялары үшін DFT шеңберіндегі бөлшектер тобын оңтайландыру әдісі арқылы жүргізілді ($x=1-4$ және $y = 1$; $x=1$ және $y = 2$). Болжалды құрылымдарға сүйене отырып, авторлар Fe-P жүйесіндегі бір өлшемді фазалық диаграммаларды және қосылыстардың салыстырмалы тұрақтылығын анықтады. Белгілі FeP және Fe_2P қосылыстарынан басқа, жұмыста 0-ден 400 ГПа-ға дейінгі қысымда тұрақты болатын жаңа Fe_4P темір фосфиді де болжалды. Олардың нәтижелеріне сәйкес, Fe_4P *P2₁₃* симметриялы құрылымдағы атмосфералық қысымда тұрақты, ал 37 ГПа-дан жоғары Fe_4P -*P2₁₃* Fe_4P -*C2/c* құрылымына ауысады. Fe_3P фосфиді *I-4* құрылымынан Fe_3P -*Cmcm*-ге ауысады, ал 214 ГПа-дан жоғары қысымда Fe_2P және Fe_4P -ге ыдырайды. Айта кету керек, келесі жұмыста [1, б. 15989] темір атомдары үшін Хаббард параметрі қолданылды, ол Fe_2P -*P-62m* $\rightarrow$ Fe_2P -*Pnma* фазалық ауысуы эксперименттік жұмыстағыдай 8 ГПа-да болатындай етіп тандалды [49, б. 10304]. Алынған Хаббард параметрінің мәні жүйедегі барлық қосылыстар үшін пайдаланылды. Бұл таза темірдегі көлемді орталықтандырылған текше тордан кристалды алтыбұрышты тығыз оралған торға фазалық ауысуы 100 ГПа-дан жоғары қысымда жүруіне әкелді, бұл эксперименттік деректерге қайшы келеді. Сондай-ақ атмосфералық қысымда тұрақты Fe_4P фосфидінің болуы қолда бар эксперименттік деректерге қайшы келеді [57].

Осылайша, темір–фосфор аралық қосылыстарының дұрыс фазалық арақатынасын орнату үшін 0-400 ГПа кезінде Fe-P жүйесін жүйелі теориялық зерттеу жүргізу маңызды.

2.2 Никель-фосфор жүйесі

Fe және Fe–X (X=жеңіл элемент) қорытпаларының физикалық қасиеттері мен құрылымына Ni легирлеуші әсерін қарастыру да өте маңызды, өйткені Жер ядросында Ni айтарлықтай мөлшері бар [58]. Темір-фосфор қосылыстарына никель қосу олардың құрылымы мен фазалық тұрақтылығын өзгертеді. Мысалы, Fe_2P -дегі аз мөлшерде Ni және Co оның алтыбұрышты немесе ромбты модификациясын тұрақтандыруы мүмкін [59]. Магниттік емес $(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{P}$ -де никельдің қосылуы бойлық және көлденең толқындардың жылдамдығының төмендеуіне әкеліп соғады, олардың анизотропиясын күшейтеді [60].

Атмосфералық қысымда Ni–P жүйесі әртүрлі кристалдық құрылымы бар көптеген фазалардың болуымен сипатталады [61]: Ni_3P [62], Ni_8P_3 [63], Ni_{12}P_5 [64], Ni_2P [64, б. 555], Ni_5P_4 [65], NiP [66], NiP_2 [67] и NiP_3 [68] (2.2-сурет).



2.2 – сурет–атмосфералық қысымдағы Ni-P жүйесіндегі фазалық қатынастар

Ескертпелер:

1. L әрпі балқу фазасын көрсетеді.
2. Дереккөздер бойынша құрастырылған [61, б. 200]

Алайда, жоғары қысымда Ni-P жүйесіндегі қосылыстар туралы мәліметтер шектеулі. Donohue және т.б. [67, б.999] байытылған P-

құрамдарын ($\text{NiP}_{2.2-2.5}$) жоғары қысымды тетраэдрлік анвилі бар прессте 1,5–6,5 ГПа кезінде зерттеді. Dera және т. б. [69] 50 ГПа-ға дейінгі жоғары қысымда және 2200 К-ге дейінгі температурада лазермен қыздырылған гауһар жасушадағы синтетикалық Ni_2P күйін зерттеді. 6,5-тен 40 ГПа-ға дейінгі аралық қысым диапазонында олар пирит пен аморфты Ni-P қорытпасының құрылымымен NiP_2 түзілуіне байланысты инконгруентті балқуды анықтады. Қалыпты жағдайда Ni_2P $P-62m$ симметриясымен алтыбұрышты құрылымға ие (трансиорданит минералы). Қыздырусыз сығылған кезде Ni_2P $P-62m$ құрылымында кем дегенде 50 ГПа дейін қалады. Көлемді модульде $K_0 = 201(8)$ ГПа және $K'=4.2$ (6) Ni_2P темірдің кристалды алтыбұрышты тығыз оралған, сондай-ақ бұрын сипатталған барлық темір фосфидтеріне қарағанда айтарлықтай аз сығылады. Кейінгі жұмыстарда Dera және т.б. [70] монокристалды рентгендік дифракцияның *in situ* әдісі арқылы NiP никель монофосфидінде шамамен 3,5 ГПа-да қысымнан туындаған қайтымды құрылымдық фазалық ауысуды тапты. Жаңа фаза, авторлар көрсеткендей, $\text{Smc}2_1$ кеңістіктік тобы және 5,79 ГПа-да $a=23.801(2) \text{ \AA}$, $b=5.9238(6) \text{ \AA}$ және $c=4.8479(4) \text{ \AA}$ бірлік ұяшық параметрлері бар ромбтық құрылымға ие. Жоғары барикалық фаза 3,5 еселігі бар NiP-Pbca фазасының атмосфералық қысымында тұрақты суперқұрылым болып табылады. Фосфордың ішкі торы біртіндеп атмосфералық қысымда тұрақты NiP құрылымында кездесетін оқшауланған P_2 димерлерінің торынан MnP типті құрылымдарда кездесетін зигзаг полимерлі P_N тізбектеріне айналады. Трансформация фосфордың үш атомды кластерлерінің және алмаз тәрізді топологиямен байланысқан никель қабаттарының пайда болуын қамтиды. Полимерленудің аралық сатысы болып табылатын жоғары барикалық фаза NiAs аристотипінің пропорционалды модуляцияланған суперқұрылымы болып табылады. Нәтижесінде NiP үшін бірнеше қайтымды фазалық ауысулар орнатылды: $Pbca$ -дан 3,5 ГПа-да $\text{Smc}2_1$ -ге, $\text{Smc}2_1$ -ден 8,5 ГПа-да $Pnma$ фазасына және қайтадан $\text{Smc}2_1$ фазасына, бірақ 25 ГПа-да басқа кристалдық құрылыммен [71]. Litasov және т.б. 6 ГПа және 900-1600°C температурада Ni-Ni₂P жүйесіндегі балку және субсолидус фазалық қатынастарын зерттеді [72]. Ni-Ni₂P жүйесінде төрт тұрақты никель фосфиді бар: Ni_3P , $\text{Ni}_8\text{P}_3/\text{Ni}_5\text{P}_2$, Ni_{12}P_5 және трансиорданит Ni_2P . Ni_{12}P_5 фазасы 900°C температурада тұрақсыз болып, Ni_5P_2 және Ni_2P -ге ыдырайды. 6 ГПа кезінде Ni-Ni₃P эвтектикасы 950°C температурада және 20 моль % P

болады. Ni_3P 1075°C температурада инконгруэнтті түрде ериді. Ni_8P_3 және Ni_5P_2 мұнда Ni_5P_2 -ге жақын кристалдық құрылымы бар біртектілік аймағын құрайды. Ni_5P_2 - Ni_2P екінші эвтектикасы 1175°C және 29 моль %. Ni_2P 1250°C температурада үйлесімді түрде ериді, авторлар Ni_4P және Ni_5P фазалық диаграммаларында табылмаған Ni-P стехиометрияларының бар екендігіне назар аударды. Chornkrathok және т.б. [73] Ni_3P алмаз ұяшығында 50 ГПа қысымға дейін зерттелді. Эксперименттер барысында зерттелген қысым диапазонында Ni_3P құрылымдық фазалық ауысулардан өтпейтіні көрсетілді.

Жоғарыда айтқанымыздай, метеориттерде темір және никель фосфидтерінің болуы біздің Күн жүйесінің пайда болуы мен эволюциясын жақсырақ түсінуге мүмкіндік береді. Келесі авторлардың [74] жұмысында құрылымдық, энергетикалық және дірілдік қасиеттерін сипаттау үшін металл метеориттерінің салыстырмалы түрде кең таралған құрамдас бөлігі ретінде металл Fe_2NiP -шрейберситке *ab initio* модельдеу жасалды.

Айта кету керек, Ni-P жүйесінде кристалдық құрылымдарды іздеу бойынша есептеулер жүргізілмеген. Мұндай есептеулерден алынған мәліметтер Fe-Ni-P үштік жүйесін одан әрі зерттеу үшін маңызды, сондықтан жоғары қысымда Ni-P жүйесінде фазалық қатынастарды орнату үшін осындай зерттеулер жүргізу маңызды.

Сонымен қатар, модельдеу нәтижелері [75] Жер ядросындағы темір-фосфор қорытпасында Ni қатты ішкі ядроның құрылымы мен қалыптасу процесіне айтарлықтай әсер ете алатынын көрсетеді. Бұл нәтижелер Жердің ішкі ядросының қалыптасуын және оның қазіргі құрылымын модельдеу кезінде Ni елеусіз қалдыруға болмайтынын көрсетеді.

2.3 Никель-күкірт жүйесі

Бұрын айтылғандай, күкірт ішкі ядродағы жеңіл элемент рөліне үміткерлердің бірі болып табылады. Күкірт-жер мантиясында Fe , Ni және Cu [76] сульфидтерін түзетін кең таралған элемент, сонымен қатар ол хондритті метеориттердің әртүрлі кластары арасында қатты фракцияланатын екі негізгі элементтің (C және S) бірі болып табылады [77]. Сульфидтер қалпына келтіру жағдайында 250 км-ден тереңірек мантиядағы Fe-Ni металдарымен қатар өмір сүре алады [78]. Осылайша, жоғары қысымдағы Fe-Ni-S жүйесіндегі фазалық қатынастар жер мантиясындағы, сондай-ақ планеталардың

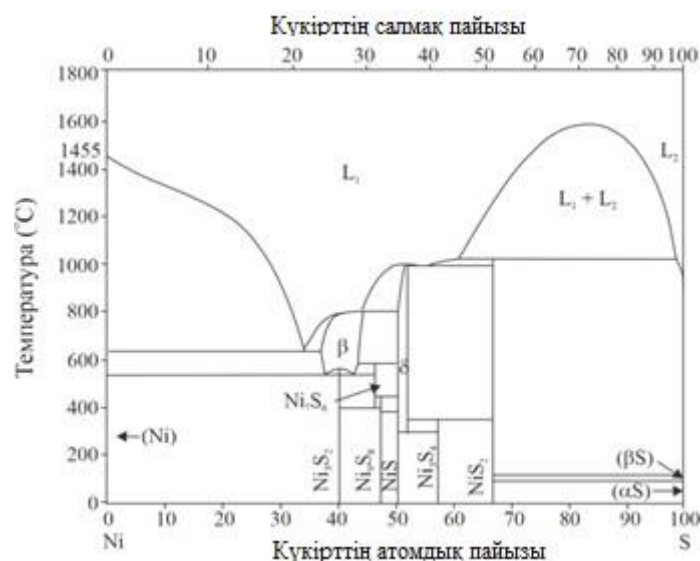
ядроларындағы S–құрамында Fe-Ni бар металдардың геохимиясын түсіну үшін маңызды. Үштік жүйені жүйелі түрде зерттеу үшін алдымен Fe–S және Ni–S екілік жүйелерін зерттеу керек.

Fe–S жүйесі эксперименттік және теориялық әдістермен қарқынды зерттелді. Атмосфералық қысым кезінде жүйенің байытылған-Fe бөлігінде тек бір аралық – FeS болады [79]. Жоғары қысымда басқа аралық қосылыстар түзіледі. Осылайша Fe₃S₂ 14 ГПа-дан жоғары түзіледі [80]; ал Fe₂S және Fe₃S 21 ГПа-дан жоғары түзіледі [81]. Fe₃S сульфиді Fe-S жүйесіндегі ең байытылған Fe қосылысы болып саналды және темірмен бірге өмір сүру арқылы Жердің ішкі ядросының құрамына үлес қоса алады [81, б.1831]. Алайда, эволюциялық әдістермен кристалдық құрылымдарды болжауға негізделген соңғы теориялық зерттеулер 100-400 ГПа қысым диапазонындағы термодинамикалық тұрақты темір сульфидтері Fe₂S, FeS және FeS₂ екенін көрсетті, ал Fe₃S тұрақсыз және Fe + Fe₂S-ке ыдырайды [82]. Tateno және т.б. [83] DAC әдістерін қолдану және лазерлік қыздыру арқылы Fe₂S ~250 ГПа-дан жоғары Fe сульфидімен ең байытылғанын көрсетті, ал Fe₃S тұрақты емес, осылайша теориялық зерттеуді растады.

Келесі жұмыста [84] авторлар лазермен қыздырылған гауһар тасты жасушадағы жоғары қысым мен жоғары температурадағы рентгендік дифракцияны өлшеу негізінде Fe₂S-тегі фазалық ауысуларды зерттеді. Олардың эксперименттері ~30 ГПа-дан жоғары Co₂P типті котуннит құрылымы бар C22 фазасынан C23-ке Fe₂S-ке жаңа фазалық ауысуды көрсетеді. Тәжірибелер сонымен қатар ~130 ГПа-дан жоғары C23 фазасынан C37 фазасына (Co₂Si типі) ауысуды анықтады. C23 және C37 құрылымдары бірдей кристаллографиялық симметрияға ие болғанымен (ромбтық *Pnma*), күкірттің координациялық саны C23-те тоғыздан C37-де онға дейін артады. Бұл Fe₂S қысымды фазалық ауысу тізбегі Fe₂P тізбегіне ұқсастығын көрсетуі мүмкін. Котуннит түріндегі жаңадан табылған Fe₂S фазасы планеталардың қатты темір ядроларында болуы мүмкін.

Алайда, Ni–S жүйесі Fe–S сияқты егжей-тегжейлі зерттелмеген, себебі қызығушылық аз, планеталардың ядроларындағы Ni/Fe қатынасы салыстырмалы түрде төмен. Ni-S жүйесіндегі көптеген фазалар атмосфералық қысыммен анықталды (2.3-сурет). Олардың ішінде стехиометриялық хизлевудит Ni₃S₂ [85], Ni₇S₆ [86], годлевскит Ni₉S₈ [87], миллерит NiS [88], Полидимит Ni₃S₄ [89] және ваезит NiS₂

[90], сондай-ақ стехиометриялық емес Ni–пирротин Ni_{1-x}S NiAs құрылымы және екі аралық $\beta 1$ қатты ерітінділері бар (шамамен Ni_3S_2) және $\beta 2$ (шамамен Ni_4S_3) жоғары температура аймағында Ni_3S_2 , бұрын $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ бір фазасы ретінде белгіленген [91]. Бөлме температурасында NiS $R\bar{3}m$ симметриясы бар миллерит (β -NiS) құрылымына ие. 652 К жоғары β -NiS NiAs құрылымымен α -NiS модификациясына фазалық ауысудан өтеді [92]. Қалыпты жағдайда Ni_3S_2 $R\bar{3}2$ симметриясымен сипатталады (α - Ni_3S_2). 840 К кезінде α - Ni_3S_2 β - Ni_3S_2 -ге айналады, бұл құрылым әлі нақтыланбаған [93,94].



2.3 – сурет–атмосфералық қысымдағы Ni-S жүйесіндегі фазалық қатынастар

Ескертпелер:

1. L1 және L2 балқу фазаларын көрсетеді.
2. Дереккөз бойынша құрастырылған [95]

Жоғары қысымда Ni-S жүйесі бойынша деректер шектеулі. 50 ГПа дейінгі жоғары қысымда α -NiS сульфидін зерттеуді Кэмпбелл мен Хайнц [96] жүргізді, олар алмаз anvili жасушасында лазерлік қыздыру арқылы 45 ГПа-да белгісіз фазаға фазалық ауысуды байқады. Sowa және т.б. [97] DAC-да монокристалды рентгендік дифракцияны қолдана отырып, 34,7 ГПа дейінгі жоғары қысымда β -NiS күйін зерттеді. Олар $\beta \rightarrow \alpha$ ауысу температурасы қысымға қатты тәуелді екенін және қысымның жоғарылауымен төмендейтінін көрсетті. Prewitt және т.б. [98] жоғары қысымда Ni_3S_2 зерттеді.

Олардың эксперименттік зерттеуі α - Ni_3S_2 -ден 23 ГПа және 462 К-де $Cmcm$ симметриясымен Ni_3S_2 орторомбиялық фазасына фазалық

ауысуды анықтады. Бұл нәтиже кейінірек 17,9 ГПа және 300 К фазалық шекараның теріс көлбеуі - 8,5 МПа/К болатын фазалық ауысуды көрсететін алғашқы принциптерден алынған есептеулер негізінде теориялық зерттеулермен расталды [99]. 5 ГПа-дан жоғары қысымда Ni_3P трансиорданитінің құрылымдық түрі бар жаңа стехиометриялық емес Ni_{3-x}S ($\text{Ni}_{\sim 3}\text{S}$) синтезделді [100,101]. Ni_{3-x}S кем дегенде 20 ГПа-ға дейін тұрақты.

Айта кету керек, Ni–P жүйесі сияқты, Ni–S жүйесінде тұрақты құрамдар мен құрылымдарды іздеудің теориялық деректері мен есептеулері жоқ. Осылайша, Жер ядросының және басқа планеталардың қысымындағы Fe–Ni–S жүйесіндегі тұрақты фазалар туралы білімімізді кеңейту үшін Fe–S жүйесі [82, б.1027] сияқты зерттеу жүргізу маңызды.

3 КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Қатты дене физикасындағы кванттық химиялық модельдеу - бұл қатты материалдардың құрылымы мен қасиеттерін молекулалық және атомдық деңгейде зерттеу үшін кванттық химия мен кванттық механика ұғымдарын біріктіретін әдіс. Бұл әдіс электронды құрылым, энергия деңгейлері, магниттік және электронды қасиеттер, оптикалық қасиеттер және қатты материалдардың мінез-құлқының көптеген басқа аспектілері сияқты қасиеттерді зерттеуге мүмкіндік береді [102].

Қатты дене физикасындағы кванттық химиялық модельдеудің негізгі аспектілеріне мыналар жатады:

- Негізгі есептеу әдістері: кванттық химиялық модельдеу қатты материалдардың электрондық құрылымын дәл сипаттау үшін Хартри-Фок әдісі, қалың орта әдістері (DFT), конфигурациялық өзара әрекеттесу әдістері және т.б. сияқты негізгі есептеу әдістерін пайдаланады.

- Электрондық құрылымдарды есептеу: кванттық химиялық модельдеу арқылы қатты материалдардың электронды құрылымдарын, соның ішінде электрондардың энергия деңгейлері бойынша таралуын анықтауға болады.

- Оптикалық қасиеттерді зерттеу: модельдеу күн батареялары мен оптикалық құрылғыларды жасау үшін маңызды болып табылатын Жарық сіңіру, шашырау және люминесценция сияқты қатты материалдардың оптикалық қасиеттерін болжауға мүмкіндік береді.

- Магниттік және электронды қасиеттерді есептеу: кванттық химиялық модельдеу магниттік моменттер, спиндік құрылымдар және магнито-оптикалық қасиеттер сияқты қатты материалдардың магниттік және электронды қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік береді.

- Ақаулардың құрылымы мен қасиеттерін зерттеу: модельдеуді дислокация, бос орындар және беткі ақаулар сияқты қатты материалдардағы ақаулардың құрылымы мен қасиеттерін талдау үшін пайдалануға болады.

- Жаңа материалдарды әзірлеу: кванттық химиялық модельдеу жаңа материалдардың қасиеттерін болжауға және олардың құрылымдарын нақты қосымшалар үшін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Бұл зерттеу әдістері қатты материалдардың қасиеттерін тереңірек түсінуге және жартылай өткізгіштер, магнетиктер, асқын өткізгіштер

және т.б. сияқты әртүрлі технологиялық және ғылыми қолданбалар үшін қажетті сипаттамалары бар жаңа материалдарды әзірлеуге мүмкіндік береді.

Сондай-ақ, кванттық химиялық модельдеу химия, физика, биология және материалтану сияқты әртүрлі салалардағы химиялық процестер мен қасиеттерді түсінудің және болжаудың күшті құралы болып табылады.

3.1 Көптеген бөлшектер жүйелеріне арналған Шредингер теңдеуі

Кванттық химия - химиялық қосылыстардың қасиеттері мен құрылымын, олардың реактивтілігін, кинетикасын және химиялық реакциялар механизмін зерттеу үшін кванттық механика аппаратын қолданатын химия саласы. Бұл тәсіл көбінесе *ab-initio* (алғашқы принцип) деп аталады, өйткені мәселе эмпирикалық болжамдарды қолданбай, негізгі принциптерге сүйене отырып шешіледі [103]. Осыған қарамастан, кез-келген жеңілдету мен жуықтау жиынтығы әрдайым дерлік қолданылады, өйткені бастапқы теңдеулерді шешу үшін есептеу қуаты тым көп болады.

Келесі тарауларда кванттық есептеу химиясы әдістерінің негіздері сипатталады.

Кванттық механикадағы кеңістіктегі бөлшектің әрекеті стационарлық Шредингер теңдеуімен сипатталады, ол шын мәнінде Гамильтон операторының меншікті мәндері мен меншікті функцияларына қатысты мәселе болып табылады:

$$\hat{H}\phi(r) = E\phi(r) \quad (3.1)$$

мұнда $\hat{H}$ – жүйені сипаттаушы Гамильтон операторы, E — күй энергиясы, $\phi(r)$ - бөлшектің толқындық функциясының кеңістіктік бөлігі. Гамильтон операторы кинетикалық және потенциалдық энергия операторларының қосындысы ретінде жазылуы мүмкін:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) \quad (3.2)$$

мұнда m — бөлшек массасы, $U(r)$ — бөлшектің потенциалдық энергиясы. Сутегі атомы үшін (3.1) (SI жүйесінде) теңдеу келесідей жазылады:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi(r) = E\phi(r) \quad (3.3)$$

мұнда m_e - электрон массасы, e — элементар заряды, ϵ_0 — электр тұрақтысы. Бұл жерде (3.3) теңдеуіндегі $x = a_0 x', y = a_0 y', z = a_0 z'$ ауыстыруды жасай отырып, оны өлшемсіз түрге келтіреміз. Сонда:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \Delta' - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 r'} \right] \phi' = E\phi' \quad (3.4)$$

$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$, $E = \epsilon \epsilon_a$, $\epsilon_a = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$ деп ескерсек, келесі теңдеуді аламыз:

$$\left[-\frac{\Delta'}{2} - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \epsilon \phi' \quad (3.5)$$

бұл атом бірліктерінде жазылған Шредингер теңдеуі. Мұндағы a_0 тұрақтысы ұзындықтың атомдық бірлігі немесе Боровский радиусы, ϵ_a - энергияның атомдық бірлігі немесе Хартри энергиясы деп аталады. Осы шамалардың көмегімен электронды жүйелерді есептеуде қолдануға ыңғайлы бірліктердің атомдық жүйесін құруға болады. 3.1-кестеде негізгі атомдық бірліктер және олардың аударылу коэффициенттері келтірілген. Болашақта жазбаларды жеңілдету үшін бірліктердің атомдық жүйесі қолданылады.

Кесте 3.1. Негізгі атом бірліктері.

Бірлік	Өрнек	SI-дегі мәні
Масса	m_e	$9,1093826(16) \times 10^{-31}$ кг
Ұзындығы	$a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$	$5,291772108(18) \times 10^{-11}$ м
Уақыт	$\frac{\hbar^3}{8\pi^2 m_e e^4}$	$2,418884326505(16) \times 10^{-17}$ сек
Энергия	$m_e c^2 \alpha^2$	$4,35974417(75) \times 10^{-18}$ Дж
Бұрыштық момент	$\hbar$	$1,05457168(18) \times 10^{-34}$ Дж×сек
Электр заряды	e	$1,60217653(14) \times 10^{-19}$ Кл

N электрондар мен M атом ядроларынан тұратын жүйені қарастырайық. Сәйкесінше R_i , M_i и Z_i ядроларының позицияларын, массалары мен зарядтарын, r_i электрондарының позицияларын, ал i -ші электрон (Δ_i) мен i -ші ядроның координаттары (Δ_i^n) бойынша дифференциалданатын Лаплас операторларын белгілейік. Содан кейін мұндай жүйенің Гамильтон операторы келесідей жазылады:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}(r, R) = \\ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \Delta_i^n - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \\ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_j - r_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_j - R_i|} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Мұндай гамильтониан үшін Шредингер теңдеуін шешу процедурасы өте күрделі және шешімді тікелей есептеу тіпті қарапайым жүйелер үшін де көптеген есептеу ресурстарын қажет ететіні анық. Сондықтан іс жүзінде бұл тапсырманы қарапайымға дейін төмендететін жуықтаулар жиынтығы жиі қолданылады.

3.2 Борн-Оппенгеймер аппроксимациясы

Кванттық химия және қатты дене физикасы мәселелерінде қолданылатын маңызды жуықтаулардың бірі-адиабаталық жуықтаудың бір түрі болып табылатын Борн-Оппенгеймер жуықтауы. Атомдардың ядролары электрондарға қарағанда әлдеқайда ауыр болғандықтан, ядролардың күйінің өзгеруіне тән уақыт электрондарға қарағанда едәуір үлкен. Осылайша, электрондар қозғалмайтын ядролар өрісінде қозғалады деп санауға болады. Бұл жағдайда (3.6) ядроның өзара әрекеттесуінің кинетикалық және потенциалдық энергиясын тұрақты деп санауға болады және Гамильтон операторына қосылған тұрақты толқындық функцияға әсер етпейтіндіктен, электронды толқындық функция келесі теңдеумен анықталады деп айтуға болады:

$$\hat{H}_e \Phi_e = \varepsilon_e \Phi_e \quad (3.7)$$

мұнда ε_e - электрондардың энергиясы, оны адиабаталық потенциал немесе молекуланың адиабаталық электронды термин деп

те атайды, ал $\hat{H}_e$ - электрондық гамильтониан, тең

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (3.8)$$

Φ_e мұнда r_i функциясы болып табылады және R_i координаттарымен параметрленеді, яғни әр түрлі Φ_e әр түрлі R_i жиынтықтарына сәйкес келеді. Бұл ε_e -ге де қатысты.

Электрондар үшін Шредингер теңдеуін шешу арқылы ядролардың әрекетін сипаттайтын теңдеуді шешуге болады. Жоғарыда айтылғандай, электрондар ядроларға қарағанда едәуір жылдам қозғалады, мүмкін терминдер электрондармен байланысты, олардың толық гамильтондағы орташа мәндері (3.6), содан кейін ядролық гамильтониан $\hat{H}_n$ келесідей жазылуы мүмкін:

$$\begin{aligned} \hat{H}_n = & -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \Delta_i^n + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_j - R_i|} + \langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i - \\ & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_j - r_i|} \rangle = -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \Delta_i^n + \\ & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_j - R_i|} + \varepsilon_e(\{R_i\}) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_i} \Delta_i^n + \varepsilon_{tot}(\{R_i\}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Осылайша, атомдардың ядролары электрондар үшін есептің шешімімен анықталған потенциалда қозғалады деп айтуға болады. Ядроларға арналған Шредингер теңдеуінің шешімдері

$$\hat{H}\Phi_n = \varepsilon\Phi_n \quad (3.10)$$

діріл, айналу және қозғалу сияқты молекуланың еркіндік дәрежелерін сипаттайды. Сонымен қатар, ε молекуланың еркіндік дәрежелерімен байланысты энергияны (тербеліс, айналу және трансляциялық қозғалыс энергиясы) және электронды энергияны қамтитын молекуланың толық энергиясы болып табылады. Нәтижесінде жалпы толқындық функцияны келесідей жазуға болады

$$\Phi = \Phi_e \Phi_n \quad (3.11)$$

Жоғарыдағы (3.10) потенциалдық энергияларды олардың орташа мәндерімен ауыстыру R_i координаттары өзгерген кезде электронды

толқындық функцияның өзгеру жылдамдығы соншалықты аз болған жағдайда ғана мүмкін болады, сондықтан оның бірінші және екінші туындыларын осы координаттар бойынша елемеуге болады. М. Борн мен Р. Оппенгеймер 1927 жылы бұл шарттың әдетте орындалатындығын көрсетті.

Оппенгеймер Борн жуықтауының тұрақты полиатомды молекулалар үшін қолданылуының қарапайым критерийі бар, ол келесідей жазылады:

$$\frac{\omega}{\varepsilon_{en} - \varepsilon_{em}} \ll 1 \quad (3.12)$$

мұнда ε_{en} и ε_{em} - көршілес екі электронды күйдің энергиясы, ω - ядро тербелістерінің ең жоғары жиілігі. Бұл критерий көптеген молекулалар үшін орындалады, сондықтан Борн-Оппенгеймер жуықтауына негізделген есептеулер эксперименттік мәліметтерге жақсы сәйкес келеді және нәтижеге осы жуықтау арқылы енгізілген қателік, әдетте, басқа болжамдар жасаған қателерден айтарлықтай аз болады. Негізгі күйден басқа электрондық күйлер үшін жуықтау қатесі жоғарырақ, бірақ бұл жағдайда электронды теңдеуді шешудің жуықтау әдісімен (3.7) нәтижеге енгізілген қателіктермен салыстырғанда оны елемеуге болады. Мұның бәрі, әдетте, ядролық шешімсіз тек электронды теңдеуді шешумен шектелуге мүмкіндік береді.

Болашақта қолданылатын маңызды ұғымдардың бірі - орбиталь. Орбиталь - бұл бір электронды толқындық функция. Кеңістіктік орбиталь квадрат $\phi(r)$ функциясы деп аталады, оның квадрат модулі белгілі бір нүктеде электронды табу ықтималдығының тығыздығын анықтайды. Көбінесе кеңістіктік орбитальдар ортонормальды негіз құру үшін таңдалады:

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (3.13)$$

Толық базис $\phi_i(r)$ жиынтығы деп аталады, ол $f(r)$ ерікті функциясын негізгі толқындық функциялардың сызықтық тіркесімі ретінде ұсынуға болады:

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \phi_i(r) \quad (3.14)$$

мұнда α_i - кейбір коэффициенттер. Жалпы айтқанда, негіздің толық болуы үшін, әдетте, оның шексіз болуы қажет, өйткені ерікті функцияда еркіндік дәрежелерінің шексіз саны бар. Іс жүзінде есептеулерде шексіз негізді қолдану мүмкін емес.

Кеңістіктік еркіндік дәрежелерінен басқа, электронның спині де бар. Релятивистік емес кванттық теорияда спиннің болуын болжау мүмкін емес, бірақ ол бөлшектердің күйіне айтарлықтай әсер етеді. Сондықтан оны теорияға жасанды түрде енгізу керек. Электронның спині $1/2$ болғандықтан, тек 2 спиндік күй бар. Біз оларды $\alpha(\omega)$ және $\beta(\omega)$ деп белгілейміз, бұл функциялардың бірі «спин жоғары» күйіне, ал екіншісі «спин төмен» күйіне сәйкес келеді.

Енді әрбір кеңістіктік орбитальдан екі ортогональды негіздік функцияны (спин-орбитальдар) құруға болады:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \phi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(x) &= \phi(r)\beta(\omega)\end{aligned}\quad (3.15)$$

Қорытындылай келе, Борн-Оппенгеймер жуықтауы кванттық механика шеңберіндегі молекулалық құрылым мен күйін сипаттайтын күшті құрал болып табылады, бұл ядролар мен электрондарды молекулалық жүйенің өзара әрекеттесетін, бірақ әртүрлі уақыт шкалаларымен қозғалатын компоненттері ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

3.3 Хартри – Фок әдісі

Борн-Оппенгеймердің жуықтауы есептеу тапсырмасын айтарлықтай жеңілдетсе де, ол әлі де өте күрделі болып қала береді. Шынында да, N валенттік электрондары бар молекула жағдайында Φ_e электронды толқындық функциясы $3N$ айнымалыларына тәуелді, тіпті екі электрон жағдайында да сандық есептеу өте көп. Осылайша, қосымша жеңілдету қажеттілігі айқын [104].

Бастау үшін өзара әрекеттеспейтін электрондардан тұратын жүйені қарастырыңыз, оның гамильтоны әр электронның гамильтондарының қосындысы ғана:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (3.16)$$

Бұл жағдайда біз электрондардың өзара итерілуін елемейміз,

бірақ итеру энергиясы $\hat{h}_i$ -ге кейбір тиімді потенциал ретінде қосылуы мүмкін, біз оны болашақта қолданамыз. Әрбір $\hat{h}_i$ үшін бір электронды толқындық функциялар болып табылатын меншікті функциялардың жиынтығы $\psi_j(x_i)$ және оларға сәйкес келетін ε_j меншікті энергия мәндері бар:

$$\hat{h}_i \psi_j(x_i) = \varepsilon_j \psi_j(x_i) \quad (3.17)$$

Барлық электрондар бірдей жағдайда болғандықтан, $\hat{h}_i$ тек олар әрекет ететін координаттармен ерекшеленеді. Осылайша, әр электрон үшін меншікті толқындық функциялардың жиынтығы бірдей. Толық толқындық функция тек жеке электрондардың толқындық функцияларының көбейтіндісі болады, ал толық энергия тиісті меншікті энергиялардың қосындысы болады:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_{j1} \psi_{j2} \dots \psi_{jN} \\ E &= \varepsilon_{j1} + \varepsilon_{j2} + \dots + \varepsilon_{jN} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Мұндай көп электронды толқындық функция Хартридің жұмысы деп аталады. Хартридің жұмысы өзара корреляциясы жоқ электрондар жүйесін сипаттайды, яғни кеңістіктің белгілі бір нүктесінде электрон 1 табу ықтималдығы басқа электрондардың қай нүктелерден табылғанына байланысты емес. Шындығында, бұлай емес, өйткені бөлшектер өзара итеріледі. Сонымен қатар, мұндай шешім бөлшектердің сәйкестік принципін қанағаттандырмайды, өйткені бұл i электронның j_i орбиталын алатынын анық көрсетеді, яғни екі электронды ауыстырған кезде толқындық функция оның түрін өзгертеді, дегенмен Паули принципі бойынша ол тек өз белгісін өзгерте алады.

Бұл мәселені шешу үшін арнайы симметрия процедурасын қолдануға болады. Қарапайымдылық үшін екі электронды жүйені қарастырыңыз. Хартридің өрнегі (3.18) келесідей болады:

$$\psi_{12} = \psi_{j1}(x_1) \psi_{j2}(x_2) \quad (3.19)$$

Электрондарды ауыстыру кезінде біз аламыз:

$$\psi_{21} = \psi_{j1}(x_2)\psi_{j2}(x_1) \quad (3.20)$$

Екі толқындық функцияның да сәйкестік принципіне сәйкес келмейтінін көру оңай. Шредингер теңдеуі сызықтық болғандықтан, оның шешімдерінің бір меншікті санға сәйкес келетін сызықтық тіркесімі де шешім болады. Бұл бізге антисимметриялық толқындық функцияны (3.19) және (3.20) тіркесімі ретінде жазуға мүмкіндік береді:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{12} - \psi_{21}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{j1}(x_1)\psi_{j2}(x_2) - \psi_{j1}(x_2)\psi_{j2}(x_1)) \quad (3.21)$$

мұнда $\frac{1}{\sqrt{2}}$ - нормалау мультипликаторы, ал минус белгісі антисимметриялық функцияны алу үшін таңдалады:

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \quad (3.22)$$

Толқындық функцияның антисимметриясына байланысты екі бөлшек бірдей координаттар жиынтығына ие бола алмайды. Яғни, антисимметрия Паули принципіне тең. Өрнек (3.21) түрінде қайта жазылуы мүмкін:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{j1}(x_1) & \psi_{j2}(x_1) \\ \psi_{j1}(x_2) & \psi_{j2}(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.23)$$

Мұндай жазба Слатердің детерминанты деп аталады және N бөлшектер жүйесінің антисимметриялық толқындық функциясын жазуға ыңғайлы:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{j1}(x_1) & \psi_{j2}(x_1) & \dots & \psi_{jN}(x_1) \\ \psi_{j1}(x_2) & \psi_{j2}(x_2) & \dots & \psi_{jN}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{j1}(x_N) & \psi_{j2}(x_N) & \dots & \psi_{jN}(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.24)$$

Қысқалық үшін болашақта Слатер детерминанты үшін келесі белгі қолданылады:

$$\psi = |\psi_{j1}\psi_{j2} \dots \psi_{jn} > \quad (3.25)$$

Сондай-ақ, Слатердің детерминантымен сипатталған күй енді корреляцияланбағанын атап өткен жөн, өйткені спиндері бірдей бөлшектер енді кеңістіктің бір нүктесінде бола алмайды. Бөлшектердің корреляциясын толығырақ қарастырайық. Бастау үшін бірдей айналу жағдайларын қарастырыңыз. Біз қоямыз:

$$\begin{aligned} \psi_1(x_1) &= \phi_1(r_1)\beta(\omega_1) \\ \psi_2(x_1) &= \phi_2(r_2)\beta(\omega_2) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Толқындық функцияның квадратын спин координаттары бойынша интегралдау арқылы $\{r_1, r_2\}$ координаттары бар нүктелердегі бөлшектерді анықтаудың $P(r_1, r_2)$ ықтималдығын жазайық:

$$\begin{aligned} P(r_1, r_2) = \int d\omega_1 d\omega_2 |\psi_1\psi_2 >^2 dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} [& |\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + \\ & |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2 + \psi_1(r_1)\psi_2^*(r_1)\psi_2(r_2)\psi_1^*(r_2) - \\ & \psi_1^*(r_1)\psi_2(r_1)\psi_2^*(r_2)\psi_1(r_2)] \end{aligned} \quad (3.27)$$

Біз өрнектегі ықтималдық тығыздығының квадраттарының қосындысынан басқа, айырбастау мүшесі пайда болатынын көреміз, бұл бөлшектердің өзара байланысына әкеледі. $P(r, r) = 0$ екенін байқау оңай.

Әр түрлі айналдыру функциялары жағдайында:

$$\begin{aligned} \psi_1(x_1) &= \phi_1(r_1)\alpha(\omega_1) \\ \psi_2(x_1) &= \phi_2(r_2)\alpha(\omega_2) \end{aligned} \quad (3.28)$$

$P(r_1, r_2)$ келесідей болады:

$$P(r_1, r_2) = \frac{1}{2} [|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2 + |\psi_1(r_2)|^2 |\psi_2(r_1)|^2] \quad (3.29)$$

яғни, электрондардың күйі шынымен байланысты емес.

Болашақта бізге Слейтер анықтауыштарымен көрсетілген толқындық функциялардың операторларының матрицалық элементтерін есептеу қажет болады. Жүйе үшін N электрон болғандықтан анықтауышта N бар! элементтер, көпэлектронды

интегралдармен жұмыс істеу үшін арнайы әдістеме қажет.

Біз $\hat{h}(i)$ - бір электронға әсер ететін кейбір оператор, а $\hat{g}(i, j)$ - екі электронды оператор. Бізді келесі өрнектер қызықтырады $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$, $\langle \psi_1 | \hat{h} | \psi_2 \rangle$ и $\langle \psi_1 | \hat{g} | \psi_2 \rangle$.

Алдымен бірінші өрнекті қарастырайық. Детерминантты анықтау бойынша:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^N (-1)^{i+j} \langle \psi_{1i} | \psi_{2j} \rangle \langle M_{1i}(2,3 \dots N) | M_{2j}(2,3 \dots N) \rangle \quad (3.30)$$

Мұнда M_{1i} және M_{2j} - сәйкес минорлар. Бұл жерде $\langle \psi_{1i} | \psi_{2j} \rangle = 1$ орындалады, егер $\psi_{1i} = \psi_2$ болса, әйтпесе $\langle \psi_{1i} | \psi_{2j} \rangle = 0$ болса, онда ψ_1 және ψ_2 кем дегенде бір спин-орбитальмен ерекшеленеді, $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ -ге тең болады. Әйтпесе $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 1$ болады.

Енді $\langle \psi_1 | \hat{h} | \psi_2 \rangle$ деп алсақ, (3.30) өрнекке сай аламыз:

$$\langle \psi_1 | \hat{h}(1) | \psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i,j=1}^N (-1)^{i+j} \langle \psi_{1i} | \hat{h}(1) | \psi_{2j} \rangle \langle M_{1i}(2,3 \dots N) | M_{2j}(2,3 \dots N) \rangle \quad (3.31)$$

Алдыңғы жағдайға ұқсас, егер $M_{1i} M_{2j}$ -ге тең болса немесе одан тек спин-орбитальдардың нөмірлену тәртібімен ерекшеленсе, онда $\langle M_{1i}(2,3 \dots N) | M_{2j}(2,3 \dots N) \rangle = (N-1)!$.

Басқаша $\langle M_{1i}(2,3 \dots N) | M_{2j}(2,3 \dots N) \rangle = 0$.

Матрицалық элемент $\langle \psi_1 | \hat{h}(1) | \psi_2 \rangle$ енді міндетті түрде нөлге айналмайды, сондықтан екі жағдай болуы мүмкін:

$\psi_1 = \psi_2$ болған кезде

$$\langle \psi_1 | \hat{h}(1) | \psi_1 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \langle \psi_{1i} | \hat{h}(1) | \psi_{1i} \rangle \quad (3.32)$$

ψ_1 және ψ_2 бір ғана спин-орбитальмен ерекшеленеді, айталық, $\psi_{1i} \neq \psi_{2i}$. Сонда:

$$\langle \psi_1 | \hat{h}(1) | \psi_1 \rangle = \frac{1}{N} \langle \psi_{1i} | \hat{h}(1) | \psi_{2i} \rangle \quad (3.33)$$

Олардан басқа жағдайларда қарастырылып отырған матрицалық элемент нөлге айналады. Бір электронды операторлардың қосындысын қарастырсақ $\sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$. Егер матрицалық элементте i -ші электронның айнымалыларын 1-ші айнымалыға ауыстырса, онда электрондардың сәйкестігі принципіне сәйкес матрицалық элемент өзгермейді және $\hat{h}(i)$ операторы $\hat{h}(1)$ болады. Осылайша, бүкіл электрондар жүйесі үшін матрицалық элементті тапқанда, түрдің сәйкес элементтерін (3.32) және (3.33) электрондар санына көбейту жеткілікті.

Екі электронды операторлардың матрицалық элементтері үшін ұқсас пайымдаулар жасалуы мүмкін. Есептеулерге егжей-тегжейлі тоқталмай, біз қатынастарды жазамыз:

$$\langle \psi | \hat{g} | \psi \rangle = \sum_{i < j} \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}(1,2) | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{g}(1,2) | \psi_i \psi_j \rangle \quad (2.34)$$

$$\langle \psi_i^j | \hat{g} | \psi \rangle = \sum_{k \neq i} \langle \psi_j \psi_k | \hat{g}(1,2) | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_j \psi_k | \hat{g}(1,2) | \psi_k \psi_i \rangle \quad (3.35)$$

Мұнда ψ_i^j – Слэтер детерминант, яғни ψ_i ψ_j -ге ауысуы және

$$\langle \psi_{ik}^{jl} | \hat{g} | \psi \rangle = \langle \psi_j \psi_l | \hat{g}(1,2) | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_j \psi_l | \hat{g}(1,2) | \psi_k \psi_i \rangle \quad (3.36)$$

Мұнда ψ_{ik}^{jl} – Слэтер детерминант, яғни ψ_i ψ_j -ге, ал ψ_k ψ_l -ге ауысуы. Басқа жағдайларда қарастырылып отырған матрицалық элемент нөлге тең.

Енді электрондардың өзара әрекеттесуін ескере отырып, кейбір жүйенің шешім түрін қарастырайық. Гамильтондық жүйелерді келесі түрде жазайық:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (3.37)$$

Мұнда

$$\hat{h}_i = -\frac{\Delta_i}{2} + U_n(r_i) \quad (3.38)$$

мұнда $U_n(r_i)$ - ядролық өрістің әлеуеті.

Гамильтониан $\hat{H}$ сипаттайтын жүйенің негізгі күйі толқындық функциямен өрнектелсін:

$$\psi_0 = |\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N \rangle \quad (3.39)$$

Вариациялық принципке сәйкес, бұл функция энергияның функционалдығын азайтуы керек:

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (3.40)$$

яғни E_0 минимумына жеткенше олар ортонормальды болып қалатындай етіп ψ_n өзгерту арқылы жүйені жақсы сипаттайтын спин-орбитальдар жиынын алуға болады. Математикалық есептеулерді өткізбей, вариациялық принциптен (Хартри-Фок теңдеуі) туындайтын интегро-дифференциалдық теңдеуді орбитальға жазамыз:

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_a(x_1) + \left[\sum_{b \neq a} \int \frac{|\psi_b(x_2)|^2}{r_{12}} dx_2 \right] \psi_a(x_1) - \\ \left[\sum_{b \neq a} \int \frac{|\psi_b^*(x_2) \psi_a(x_2)|^2}{r_{12}} dx_2 \right] \psi_b(x_1) = \varepsilon_a \psi_a(x_1) \end{aligned} \quad (3.41)$$

мұнда ε_a - а айналу орбиталының энергиясы.

Екі интегралды мүшесіз (3.26) теңдеу ядро өрісіндегі электрон үшін жай Шредингер теңдеуі болатынын байқау қиын емес. Интегралдық мүшелер өз кезегінде электронды өзара әрекеттесуді сипаттайды. Біріншісі электрондардың электростатикалық итерілуін анықтайды, екіншісі толқындық функцияның антисимметриясына байланысты пайда болады.

Кулон мүшесін толығырақ қарастырайық. Ыңғайлы болу үшін Кулон операторын енгізуге болады:

$$\tau_b(x_1) = \int \frac{\psi_b^*(x_2) \psi_b(x_2)}{r_{12}} dx_2 \quad (3.42)$$

ол шын мәнінде ψ_b спиндік орбитальдағы электронның x_1 нүктесіндегі потенциалға қосқан үлесін анықтайды.

Екінші терминнің қарапайым классикалық түсіндірмесі жоқ, өйткені ол таза кванттық әсерден туындайды. Оны алмасу операторлары деп аталатын операторлардың қосындысы ретінде көрсету де ыңғайлы:

$$\hat{K}_b(x_1)\psi_a(x_1) = \left[\int \frac{\psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2)}{r_{12}} dx_2 \right] \psi_b(x_1) \quad (3.43)$$

Енді (2.41) теңдеуді келесі түрде қайта жазуға болады:

$$[h_i + \sum_{b \neq a} \tau_b(x_i) - \sum_{b \neq a} K_b(x_i)]\psi_a(x_i) = \varepsilon_a \psi_a(x_i) \quad (3.44)$$

Мұндағы (3.44) теңдеуі кейбір оператордың меншікті функцияларының теңдеуі болып табылады, бірақ оператордың пішіні меншікті функцияның түріне байланысты, өйткені оның құрамында спин-орбитальдар бойынша толық емес қосындылар бар.

Яғни (3.42) мен (3.43) өрнектерінен шығады:

$$(\tau_a - K_a)\psi_a = 0 \quad (3.45)$$

бұл (3.44) соманы толық сомаға ауыстыруға мүмкіндік береді. Ары қарай Фок операторын анықтаймыз

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_b (\tau_b - K_b) = \hat{h} + v^{HF} \quad (3.46)$$

мұнда v^{HF} Хартри-Фоктың әлеуеті деп аталады. Содан кейін Хартри-Фок теңдеуін (2.41) түрінде қайта жазуға болады:

$$\hat{F}\psi_a = \varepsilon_a \psi_a \quad (3.47)$$

Әдетте бұл теңдеудің нақты шешімін тек атомдар үшін алуға болады. Неғұрлым күрделі жүйелер үшін әдетте негізгі функциялардың кейбір жиынтығы қолданылады. Бұл жағдайда матрицалық теңдеулер жиынтығына көшуге болады, оны шешу арқылы шамамен шешім алуға болады. Егер толық негізді қолдану мүмкін болса, онда бұл әдіс Хартри-Фок теңдеуінің нақты шешімін

береді.

Фок операторының өзі хартри-фок теңдеуінің шешіміне тәуелді болғандықтан кулондық және айырбастау операторлары, теңдеу (3.47) меншікті функцияларға есептелмейді және жалпы айтқанда сызықтық емес. Сондықтан оның сандық шешімі белгілі бір итеративті процедураны қажет етеді.

Енді Хартри-Фок әдісін қолдана отырып, молекуланың қандай қасиеттерін алуға болатындығын қарастырайық. Негізгі параметрлердің бірі-молекуланың толық энергиясы. Молекулалық орбитальдар тек жуықтау, ал іс жүзінде толқындық функциялар анағұрлым күрделі болғандықтан (Электронды корреляцияға байланысты айнымалыларды бөліп, толқындық функцияны спин-орбитальдардың көбейтіндісі ретінде ұсыну мүмкін емес), Хартри-Фок әдісімен алынған энергия шындықтан сәл жоғары болады (негізгі күйдің нақты энергиясы, анық, абсолютті минимум). Көптеген тапсырмаларда айырмашылық өте аз және осы әдіспен есептелген абсолютті энергиялар өте дәл, бұл салыстырмалы түрде қарапайым жуықтау үшін өте жақсы.

Алайда, салыстырмалы энергияларды есептеу үшін Хартри-Фок әдісі әлдеқайда дәл емес. Атап айтқанда, толық энергия мен молекуланы құрайтын атомдардың энергиясы арасындағы айырмашылық болып табылатын байланыс энергиясын есептеу, Хартри-Фок әдісі әрдайым дәл бола бермейді және осы себепті осы параметрді есептеудің басқа әдістері қажет.

Толық энергиядан басқа, орбиталық энергияларды да есептеуге болады (спин-орбитальдардағы фокустық оператордың матрицалық элементтері). Бұл энергиялар шамамен деңгей диаграммасын құруға және шамамен иондану энергиясын есептеуге пайдалы.

Иондану энергиясы молекула мен ионның энергия айырмашылығына тең. Бірінші жуықтауда ион үшін кулондық және айырбастау операторының өзгеруін, сондай-ақ ядролардың орнын өзгертуді елемеуге болады. Осылайша, иондану энергиясы деп молекуланың энергиясы мен қашықтағы электронның спин-орбиталь энергиясы арасындағы айырмашылықты шамамен қабылдауға болады. Бұл нәтиже Купманс теоремасы деп аталады.

Молекуланың дипольдік моментін де есептеуге болады. Диполь моментінің операторы $q r$ түрінде жазылады, мұндағы q - заряд. Толық диполь моментін сәйкесінше жазуға болады:

$$\mu = \sum_{electrons} \langle \psi | -r_i | \psi \rangle + \sum_{nuclei} R_i Z_i \quad (3.48)$$

мұнда R_i — ядролық позициялар, а Z_i — олардың заряды.

Толқындық функцияны біле отырып, атом зарядтары мен электр потенциалының таралуын да есептеуге болады.

Тек электронды қабықтарды қолданатын есептеулерден басқа, молекуланың геометриясын және оның тербеліс спектрін де есептеуге болады. Жоғарыда айтылғандай, Борн-Оппенгеймер жақындаған кезде электронды энергия ядролардың орналасу функциясы бар. Бұл тәуелділік потенциалдық энергия беті деп аталады. Толқындық функцияларды белгілі бір нүктеде біле отырып, осы беттің туындыларын осы нүктеде есептеуге болады, содан кейін математикалық оңтайландыру әдістерін қолдануға және молекуланың энергиясы минимумға жететін ядролардың орнын табуға болады. Осылайша үлкен молекулалар үшін тұрақты құрылымдарды іздеуге болады. Туындыларды біле отырып, молекуланың тербеліс спектрін есептеу үшін қажет тербеліс жиілігін де есептеуге болады.

Потенциалдық энергияның есептелген бетінің көмегімен реактивтілікті де есептеуге болады. Мұндай есептеудің идеясы екі тұрақты күй мен осы кедергіні кесіп өтетін траектория арасындағы ең төменгі ықтимал тосқауылды табу болып табылады. Бұл реакция механизмі және оның жылдамдығы туралы ақпарат алуға мүмкіндік береді.

Хартри—Фок әдісінің есептеу күрделілігі атомдық электрондар санының өсуімен тез артады, сондықтан қазіргі заманғы компьютерлерді пайдаланған кезде де ауыр атомдар үшін тиісті есептеу уақыты тым ұзақ болады. Бұл әдістің тағы бір кемшілігі—бұл олардың координаттарының айырмашылығына байланысты электрондар арасындағы корреляциялық өзара әрекеттесуді ескермейді. Корреляциялық өзара әрекеттесуді есепке алу хартри-Фок әдісінің физикалық негізі болып табылатын өзін-өзі үйлестіретін өрістің жуықтауынан тыс.

Бұл кемшіліктерді белгілі бір дәрежеде айырбастау әлеуетін оқшаулау тәсілдерін қолдана отырып жеңуге болады. Осындай әдістердің бірі—электрондардың тығыздығы $n(r)$ атомның негізгі күйінің қасиеттерін анықтайтын базалық шама ретінде қарастырылатын жергілікті электрон тығыздығының жуықтауы. Осы

жуықтау шеңберінде бірыңғай алмасу-корреляциялық потенциалды енгізу арқылы корреляциялық электронды өзара әрекеттесуді белгілі бір дәрежеде ескеруге болады.

3.4 Электрондық тығыздық функциясы әдісі

Кванттық механикалық жүйе қазіргі уақытта электрондардың тығыздығына байланысты мәселе болып табылады [105-107]. Бұл есептеу күштерін молекулалар, қатты заттар мен материалдар үшін практикалық қолдану деңгейіне дейін айтарлықтай азайтады. Сонымен қатар, Хартри-Фок әдісіндегі өткізілген корреляция энергиясы жуықтау арқылы ескеріледі және осылайша барлық қажетті энергия мүшелері бар тығыздық функциясының теориясы (DFT, density functional theory) қолданылады.

Тығыздық функционалдық теориясы (DFT) – атомдардың, молекулалардың және қатты денелердің электрондық құрылымын есептеу үшін химия мен физикада қолданылатын кванттық механикалық (QM) әдіс. Ол 1970 жылдардан бастап қатты денелердің есептеу физикасында өте танымал болды. Дегенмен, тек 1990-шы жылдарға дейін әдісті жақсарту кванттық химиялық қолданбалар үшін қолайлы дәлдікке ие болды, бұл қолданбалар санының күрт өсуіне әкелді. DFT-тің нақты күші Меллер-Плессе тежеу теориясы немесе біріктірілген кластер сияқты электронды корреляциялық толқындық функцияларға негізделген әдістермен салыстырғанда оның қолайлы баға/өнімділік қатынасы болып табылады. Осылайша, үлкенірек (және көбінесе маңыздырақ) молекулалық жүйелерді жеткілікті дәлдікпен зерттеуге болады, осылайша электронды құрылым теориясына тән болжау мүмкіндіктерін кеңейтеді. Нәтижесінде DFT қазіргі уақытта ең көп қолданылатын электрондық құрылым әдісі болып табылады. DFT-тің физика мен химиядағы орасан зор маңыздылығын 1998 жылы Уолтер Конға «тығыздық функционалдық теориясын жасағаны үшін» берілген Нобель сыйлығы дәлелдейді.

Осы прогрестің арқасында DFT-тің физика, химия және биологияға ғылыми әсері орасан зор. DFT есептеу тиімділігі үлкенірек (нақты) жүйелерді өңдеуге болатындығын білдіреді, бұл электронды құрылым теориясына әлдеқайда болжамдық күш береді және қолданбалар үшін оның әлеуетін кеңейтеді. Бұл тенденция компьютерлердің үнемі өсіп келе жатқан өнімділігімен одан әрі жақсарады. Осы әзірлемелердің нәтижесінде бүгінгі күні 10-20 жыл

бұрынғымен салыстырғанда бірлескен эксперименттік-есептеулік зерттеулер әлдеқайда көп жүргізілуде. Олардың өте үлкен бөлігі DFT-ті жұмыс күші ретінде пайдаланады, бұл оны бүгінгі таңда ең танымал сапаны бақылау әдісіне айналдырады. DFT платформасына негізделген осындай жартылай эмпирикалық әдістермен модельдеуде өлшемдер мен уақыт ауқымында әлдеқайда үлкен жүйелерге қол жеткізу үшін одан да жылдам электронды әдістерге қол жеткізуге болады.

DFT сипаттамасы, сайып келгенде, мындаған электрондарды қамтитын жүйелерге кеңейтілді және материалдармен компьютерлік эксперименттер жасауға мүмкіндік берді. Бұл күндері әдістердің дәлдігі мен тиімділігін дәлелдегені соншалық, ғалымдар оларды әртүрлі пәндер ауқымында үнемі қолданады. Кванттық күйді анықтауға қажетті барлық ақпарат толқындық функцияда қамтылады және осыған ұқсас мәлімдеме $\rho(r)$ электрон тығыздығына қолданылады деп айтылды: электрон тығыздығы n -электрондық кванттық жүйедегі барлық нәрсе.

Жалпы алғанда, тығыздықтың функционалдық теориясы көптеген бөлшектерден тұратын күрделі жүйелердің электрондық құрылымын есептеу әдістерінің бірі болып табылады. Өздігінен келісілген өріс әдісімен бірге ол ең әмбебап және жиі қолданылатын әдістердің бірі болып табылады.

Хартри-Фок әдісі сияқты тығыздықтың функционалдық әдісі Борн-Оппенгеймер жуықтауын қолданады. Әмбебаптығына байланысты әдіс қазір тек есептеу химиясы мен қатты дене физикасында (мысалы, байланыс энергияларын немесе жолақ құрылымын есептеу үшін) ғана емес, сонымен қатар кванттық механикадан өте алыс қарастырылған салаларда да қолданыла бастады, мысалы, минералогия және биология.

Әдістің әмбебаптығы оның өте жалпы болжамдарға негізделгендігімен түсіндіріледі. Тығыздықтың функционалдық теориясы айнымалылардың өте үлкен санына байланысты функцияны есептеуді талап ететін көп бөлшектердің есебін бір бөлшектің әрекетін сипаттайтын есепке дейін азайтуға тырысады. Әдістің негізгі идеясы электронды тығыздық деп аталатын бақыланатын шаманы пайдалану болып табылады:

$$n(r) = N \int \psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \psi(r, r_2, \dots, r_N) dr dr_2 \dots dr_N \quad (3.49)$$

негізгі есептелетін функция ретінде.

Жалпы, DFT материалдардың, молекулалардың және қатты денелердің электрондық құрылымын зерттеудің қуатты құралы болып табылады және ол қазіргі кванттық химия мен қатты дене физикасында кеңінен қолданылады.

3.5 Томас Ферми моделі

Тығыздық функционалдығы теориясының әдісінен бұрын Л. Томас пен Энрико Ферми 1927 жылы жасаған Томас — Ферми моделі болды. Олар атомның энергиясын оның кинетикалық энергиясының қосындысы ретінде есептеді, ол электронды тығыздық функционалы және электрондардың ядромен және бір-бірімен өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы ретінде ұсынылды; өзара әрекеттесу энергиясы электронды тығыздық арқылы да көрсетілді.

Теория барлық электрондар фазалық кеңістікте бірдей көлемді алады деген болжамға негізделген, әрбір элементар h^3 көлемін екі электрон алады. Содан кейін біз мынаны жаза аламыз:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (3.50)$$

мұнда $p_f(r)$ - Ферми импульсі. Бұл теңдеуді импульске қатысты шешуге болады және электронды тығыздығы $n(r)$ болатын жерде электронның максималды кинетикалық энергиясы үшін өрнекті жазуға болады:

$$\frac{p_0^2}{2} = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.51)$$

Егер $\varphi(r)$ кеңістіктің берілген нүктесіндегі электрлік потенциал болса, онда электронның толық энергиясы келесідей жазылады

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2} - \varphi \quad (3.52)$$

шексіздікте нөлдік потенциал таңдалады. Атомдағы электронның жалпы энергиясы теріс болуы керек, ал максималды импульс теріс энергияға сәйкес келеді, оны біз φ_0 , деп белгілейміз, яғни

$$\frac{p_0^2}{2} = \varphi - \varphi_0 \quad (3.53)$$

Енді біз (3.51) және (3.53), жергілікті электронды тығыздық пен жергілікті потенциалды байланыстыратын теңдеуді біріктіре аламыз:

$$n(r) = \frac{[2(\varphi(r) - \varphi_0)]^{3/2}}{3\pi^2} \quad (3.54)$$

$\varphi(r) = \varphi_0$ кезінде бізде нөлдік электрон тығыздығы бар - бұл орын атомның шекарасын анықтайды. Бейтарап атомнан тыс электр өрісі де жоқ (Гаусс теоремасы бойынша), сондықтан потенциалдың нөлдік мәні шексіздіктен атомның шекарасына дейін созылады. Сондықтан бейтарап атомдар үшін φ_0 тұрақтысы нөлге тең болуы керек деген қорытындыға келеміз

$$n(r) = \frac{[2\varphi(r)]^{3/2}}{3\pi^2} \quad (3.55)$$

Біз (3.55) Пуассон теңдеуін алмастыра отырып, біз атомдағы потенциалдың әрекетін сипаттайтын соңғы теңдеуді аламыз:

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \phi^{3/2} \quad (3.56)$$

шекаралық шарттармен

$$\begin{aligned} \varphi(r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{Z}{r} \\ \varphi(\infty) &= 0 \end{aligned} \quad (3.57)$$

Бұл теңдеуді сандық түрде біріктіруге болады, әр түрлі реттік саны бар атомдардағы электронды тығыздықтың таралуы ұқсас болады. Бұл, әрине, олай емес. Томас-Ферми әдісінің қолданылуы квазиклассикалық жуықтаумен шектеледі, оған сәйкес $(2\pi\hbar)^3$ фазалық кеңістіктің әрбір жасушасында 2 электрон болады.

Томас-Ферми моделінің кванттық механиканың дамуындағы маңызды рөліне қарамастан, оның дәлдігі жеткіліксіз болды, өйткені, мысалы, Хартри-Фок әдісіне қарағанда, айырбастау өзара әрекеттесуі ескерілмеді. 1928 жылы, Поль Дирак Томас-Ферми моделіндегі

энергияның функционалдығын оған айырбастау өзара әрекеттесуін сипаттайтын термин қосу арқылы нақтылады (бұл термин электронды тығыздық функционалына да ие болды).

Осыған қарамастан, бірқатар қосымшалар үшін Томас-Ферми-Дирак моделі қанағаттанарлық нәтиже бермеді. Қателіктің негізгі көзі кинетикалық энергияның көрінісі болды, бұл алмасу энергиясын есептеудегі қателікке әкеледі. Сонымен қатар, электронды корреляция энергиясы ескерілмеді.

Тығыздық функционалының теориясы Томас-Фермидің классикалық моделіне негізделген, бірақ оның астындағы сенімді теориялық негіздеме тек Хоэнберг-Конның теоремаларын тұжырымдау арқылы жасалды.

3.6 Хоэнберг-Кон теоремалары

Бірінші теорема атом ядроларының сыртқы потенциалында орналасқан электронды ішкі жүйенің негізгі күйінің тығыздығы мен ядролардың потенциалының арасында бір-біріне сәйкес келетіндігін айтады. Бірінші теорема болмыс теоремасы болып табылады және мұндай сәйкестікті құру әдісін бермейді.

Екінші теорема тығыздық функционалы үшін тұжырымдалған кванттық механиканың Вариациялық принципі болып табылады және электронды тығыздық функционалы ретінде жазылған электронды ішкі жүйенің энергиясы негізгі күйдің энергиясына тең минимумға ие деп тұжырымдайды.

Бастапқыда Хоэнберг-Кон теоремалары магнит өрісі болмаған кезде электронды ішкі жүйенің негізгі күйі үшін ғана тұжырымдалған. Оларды уақытқа тәуелділікті енгізу арқылы жалпылауға болады, бұл қозған электрондардың күйлерін есептеу үшін осы формализмді қолдануға мүмкіндік береді.

Электрондық құрылымды анықтаудың дәстүрлі әдістері, атап айтқанда Хартри-Фок әдісі және оның туындылары жүйені көп электронды толқындық функция арқылы сипаттайды. Тығыздық функционалдығы теориясының негізгі мақсаты - электронды ішкі жүйені сипаттау кезінде электронды тығыздықтың көп электронды толқындық функциясын ауыстыру. Бұл тапсырманы айтарлықтай жеңілдетуге әкеледі, өйткені көп электронды толқындық функция $3N$ айнымалыға тәуелді - N электрондардың әрқайсысы үшін 3

кеңістіктік координаталар, ал тығыздық тек үш кеңістіктік координаттардың функциясы болып табылады.

Әдетте, тығыздық функционалдығы теориясының әдісі Кон-Шэм формализмімен бірге қолданылады, оның шеңберінде статикалық сыртқы өрістегі (атом ядроларындағы) бірнеше өзара әрекеттесетін электрондарды сипаттау қиын-шешілетін мәселе кейбір тиімді потенциалда қозғалатын тәуелсіз электрондар туралы қарапайым мәселеге дейін азаяды. Бұл тиімді потенциал атом ядроларының статикалық потенциалын қамтиды, сонымен қатар кулондық әсерлерді, атап айтқанда, өзара әрекеттесу мен электронды корреляцияны ескереді.

Соңғы екі өзара әрекеттесуді сипаттау және Кон-Шэм тұжырымындағы тығыздық функционалдық теориясы әдісінің негізгі күрделілігін білдіреді. Мұндағы ең қарапайым жуықтау — бұл Томас-Ферми моделінде жасалуы мүмкін және электронды газдың корреляциялық энергиясын алуға болатын кеңістіктегі біртекті электронды газ үшін алмасу энергиясын дәл есептеуге негізделген жергілікті тығыздықтың жуықтауы.

Тығыздық функционалдығы теориясының әдісі 1970 жылдардан бастап қатты дене физикасында есептеулер үшін кеңінен қолданылады. Кейбір жағдайларда, тіпті жергілікті тығыздықтың қарапайым жуықтауын қолдану эксперименттік мәліметтерге сәйкес қанағаттанарлық нәтиже береді, әдістің есептеу күрделілігі кванттық механикадағы көптеген бөлшектер мәселесіне қатысты басқа тәсілдерге қатысты төмен. Алайда, ұзақ уақыт бойы бұл әдіс кванттық химия саласындағы есептеулер үшін жеткілікті дәл болмады, 1990 жылдары айырбас пен корреляциялық өзара әрекеттесуді сипаттауда айтарлықтай өзгеріс болғанға дейін. Қазіргі уақытта тығыздық функционалдығы теориясының әдісі екі салада да негізгі тәсіл болып табылады. Алайда, теориядағы прогреске қарамастан, әдісті молекулааралық күштерді, әсіресе Ван-дер-ваальс күштері мен дисперсиялық өзара әрекеттесуді сипаттауға, сондай-ақ жартылай өткізгіштердегі жолақ зона есептеуде әлі де проблемалар бар.

Тығыздық функционалы теориясы шеңберіндегі дисперсиялық өзара әрекеттесуді есептеудегі қиындықтар (бұл әдіс кем дегенде басқалармен толықтырылмаған жағдайда пайда болады) тығыздық функционалы теориясының әдісін дисперсиялық күштер басым

болатын жүйелер үшін (мысалы, асыл газ атомдары арасындағы өзара әрекеттесуді қарастырғанда) немесе дисперсиялық күштер басым болатын жүйелер үшін жарамсыз етеді. Күштер басқа өзара әрекеттесулермен бірдей тәртіпке ие (мысалы, органикалық молекулаларда). Бұл мәселені шешу заманауи зерттеулердің тақырыбы болып табылады.

Электрондар жүйесі үшін Шредингер теңдеуін қарастырайық:

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\psi = E\psi \quad (3.58)$$

мұнда $\hat{T}$ - электрондардың кинетикалық энергия операторы:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta(i) \quad (3.59)$$

$\hat{U}$ - электрондардың өзара әрекеттесу энергиясын сипаттайтын оператор:

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \quad (3.60)$$

а $\hat{V}$ - электрондардың ядролармен әрекеттесуін сипаттайтын потенциалдық энергия операторы:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N V_n(r_i) \quad (3.61)$$

Әлбетте, алғашқы екі оператор барлық жүйелер үшін әмбебап және әрбір нақты жүйе басқалардан тек $\hat{V}$ операторымен ерекшеленеді.

Шын мәнінде, Хоэнберг-Кон теоремасы (3.49) өрнегін кері қайтаруға болатындығын білдіреді, яғни негізгі күйдегі бөлшектердің берілген тығыздығы бойынша негізгі күйдің сәйкес толқындық функциясын табуға болады. Мұны жазуға болады:

$$\psi_0 = \hat{\psi}_0[n(r)] \quad (3.62)$$

Осының арқасында барлық бақыланатын физикалық шамалар $n(r)$ функционалдары деп айтуға болады. Егер

$$O = \langle \psi_0 | \hat{O} | \psi_0 \rangle \quad (3.63)$$

Яғни

$$O(n_0) = \langle \psi_0[n_0] | \hat{O} | \psi_0[n_0] \rangle \quad (3.64)$$

Содан кейін, Хоэнберг-Кон теоремасына сәйкес, $V_n(r)$ ядролық потенциалындағы электрондық жүйенің негізгі күйі үшін жүйенің толық энергиясын анықтайтын $n(r)$ электронды тығыздығына әсер ететін жүйеге тәуелді емес әмбебап $\hat{F}[n(r)]$ функционалы бар

$$E = F[n(r)] + \int V_n(r)n(r)dr \quad (3.65)$$

Жалпы алғанда, Хоэнберг пен Конның теоремалары DFT үшін теориялық негізді қамтамасыз ете отырып, әр электрон үшін толық көп денелі Шредингер теңдеуін шешуден бас тартуға мүмкіндік береді. Сәйкесінше, кванттық-химиялық модельдеуде әртүрлі жүйелер үшін электрондық құрылымды есептеуге өте қолайлы.

3.7 Айырбастау-корреляциялық энергиясы

Өте қарапайым жағдайларды қоспағанда, алмасу мен корреляцияны дәл қарастыру мүмкін емес және жуықтау қажет. DFT есептеу сапасы шамамен алмасу мен корреляцияның нақты мәнге қаншалықты жақын екендігімен анықталады [108,109].

Нақты жүйелердегі алмасу мен корреляцияға көшпес бұрын, әлдеқайда қарапайым жүйенің әрекетін түсіну маңызды - өзара әрекеттесетін электрон газы - бұл жүйе аналитикалық түрде ең оңай шешілетіндіктен ғана емес, сонымен қатар алмасу және корреляциялық жуықтаулар осы қарапайым жүйеге құрылған.

Ұғымдармен танысу және кейбір терминологияны орнату үшін алдымен өзара әрекеттеспейтін электрон газынан бастайық.

Электрондар арасындағы өзара әрекеттесу қосылғанда, Гамильтониан біркелкі оң фонның болуын модельдейтін иондық потенциалдың орнына соңғы мүшесі ауыстырылатынға айналады. Бұл терминді қосу электронды-электрондық әрекеттесу терминіндегі сәйкессіздікті жою үшін қажет. Толық энергияны анықтаған кезде біз алмасу-корреляциялық энергияға тап боламыз.

Хартри-Фок әдісі әрекеттесу энергиясының алмасу бөлігін ғана

ескереді. Электрондық газдың әрекеттесу мәселесін Хартри-Фок деңгейінде аналитикалық түрде қарастыруға болатындықтан, алмасу энергиясын дәл есептей аламыз.

Корреляциялық энергия жалпы нақты энергия мен кинетикалық және алмасу энергияларының қосындысы арасындағы айырмашылық ретінде анықталады. Корреляциялар кулондық әсерлесуді скринингке және азайтуға бағытталған электрондардың ұжымдық әрекетінен туындайды. Айырбастау терминінен айырмашылығы, корреляция қарама-қарсы айналымдар үшін айқынырақ болады, өйткені олар жақын позицияларды иелену ықтималдығы жоғары.

Жоғарыда атап өткеніміздей, Кон мен Шам қатты заттарды біртекті электрон газының шегінде жиі қарастыруға болатынын атап көрсетті. Жалпы алғанда, алмасу-корреляциялық энергия бүкіл кеңістікте интегралды болып табылады және әр нүктедегі алмасу-корреляциялық энергияның тығыздығы біртекті электрон газының тығыздығымен бірдей деп есептеледі.

Тығыздықтың функционалдық теориясында ең маңызды энергетикалық үлестер жалған әсер етпейтін жүйенің кинетикалық энергиясымен және электрондардың заряд тығыздығымен және ядролық ядролармен электростатикалық әрекеттесуімен түсіндіріледі.

Жүйенің жалпы энергиясына қосымша ядролар арасындағы электростатикалық серпіліс кіреді. Борн-Оппенгеймер жуықтауын қолдана отырып, ядролық позициялар электрон гамильциясының параметрлері болып табылады, осылайша потенциалдық энергия бетін анықтайды. Электрондық жүйе ядролық қозғалыстың уақыт шкаласына қарағанда әлдеқайда жылдамырақ уақыт шкалаларында негізгі күйіне дейін босаңсыған ядролық координаталардағы өзгерістерді адиабатты түрде бақылайды деп болжанады (мысалы, электрон-фонондық әрекеттесу осы адиабаталық жуықтауды түзету).

Айырбастау-корреляциялық энергия өзара әрекеттеспейтін кинетикалық және электростатикалық терминдерге қосылмаған қалған электрондық энергияны құрайды. Өзара әрекеттеспейтін кинетикалық энергияны есептеу үшін жалған бөлшектер әсер ететін тиімді потенциал қажет. Электростатикалық әрекеттесу терминдері сәйкес электростатикалық потенциалдармен және алмасу-корреляциялық потенциалмен түсіндіріледі [110-113].

3.8 Локальды тығыздық жуықтауы

Осы өрнекті қолдана отырып, вариация принципін қолдана отырып, $n(r)$ табуға болады. Өкінішке орай, $\hat{F}[n(r)]$ функционалдығының формасы нақты белгісіз болғандықтан, қосымша болжамдар қажет [114].

Ең жиі қолданылатын жуықтау - бұл жергілікті электронды тығыздықтың жуықтауы (local density approximation, LDA). Оны алғаш рет 1965 жылы Кон мен Шэм тұжырымдаған. Бұл жуықтауда $\hat{F}$ функциясы келесідей жазылады:

$$\hat{F}[n(r)] = T[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (3.66)$$

мұнда $T[n(r)]$ - электронды кинетикалық энергия, $E_{xc}[n(r)]$ – (3.67) ретінде көрсетілген айырбас-корреляциялық энергияның функционалы:

$$E_{xc}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n) dr \quad (3.67)$$

Мұнда $\epsilon_{xc}(n)$ - электрондық газдың бір бөлшегіне айырбастау және корреляциялық энергия. Дәл осы жуықтауда айырбастау-корреляциялық энергия нүктедегі зарядтың жергілікті тығыздығына байланысты болғандықтан, жуықтау осындай атауға ие.

Корреляциялық функционалдылық жалпы алғанда корреляциялық және айырбастау салымдарының қосындысы болып табылады:

$$E_{xc} = E_c + E_x \quad (3.68)$$

Жергілікті электронды тығыздықтың жуықтауында x E алмасуы нүктедегі тығыздыққа тең тығыздығы бар біртекті газ ретінде есептеледі (яғни LDA баяу өзгертін тығыздықтар үшін қолайлы):

$$E_x = -\frac{3e^2}{4\pi} \int n(r) (3\pi^2 n(r))^{\frac{1}{3}} dr \quad (3.69)$$

Вариациялық принципті (3.65) қолданып, электрон тығыздығы бөлшектердің санына $\int n(r) dr = N$ нормаланатынын ескере отырып келесі теңдеуді аламыз:

$$\int \left[\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_n(r) + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \mu \right] \delta n(r) dr = 0 \quad (3.70)$$

мұнда μ - Лагранж көбейткіші. Толқындық деңгей функциялары арқылы электронды тығыздықты анықтауға болады:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.71)$$

содан кейін кинетикалық энергияны келесідей анықтауға болады:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \quad (3.72)$$

Содан кейін теңдеудің шешімі (2.70) бір электронды Шредингер теңдеуінің шешімі болып табылады:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_n(r) + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.73)$$

Бұл теңдеулер Кон-Шэм теңдеулері деп аталады. Тиісінше, олардың шешімдері бір электронды толқындық функциялар, ал меншікті мәндер сәйкес күйлердің энергиялары болып табылады.

Жоғарыдағы (3.25) теңдеуі, жалпы айтқанда, сызықтық емес, өйткені Гамильтон операторының өзі шешімге тәуелді, сондықтан шешім алу үшін өздігінен келісілген Итерация әдісін қолдану қажет.

Айта кету керек, ψ_i Хартри-Фок жақындауындағы спин-орбитальдар емес, сондықтан олардан жасалған Слатер детерминанты Хартри - Фок жақындауы кезде жүйенің толқындық функциясы болмайды. Осыған қарамастан, зарядтың тығыздығы ψ_i арқылы өрнектелуі дұрыс.

DFT әдісімен толық энергия мен электронды тығыздықты есептеу үшін (3.73) теңдеудің шешімі болып табылатын орбитальдарды есептеу керек. Бұл теңдеуді жазу үшін біз ядролық потенциалды білуіміз керек $V_n(r)$ (біз есепті тұжырымдау кезінде қоямыз), электрондық потенциал және корреляциялық үлес. Электронды потенциалын $U_e(r) = \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'$ Пуассон теңдеуін шешу арқылы анықтауға болады:

$$\Delta U_e(r) = -4\pi n(r) \quad (3.74)$$

Корреляциялық үлесті есептеу үшін де теңдеу қажет. Осылайша біз теңдеулер жүйесін аламыз, оны шешу арқылы біз электронды тығыздыққа ие боламыз.

Жүйе сызықтық емес болғандықтан, оны шешудің негізгі әдісі итеративті болып табылады [115]. Бірінші қадамда $n_0(r)$ бастапқы электронды тығыздығы қандай да бір жолмен таңдалады және бекітіледі. Осыдан кейін ол үшін теңдеулер жүйесі шешіледі, ол ψ_i жиынтығын береді. Содан кейін (3.71) көмегімен жаңа $n_1(r)$ электронды тығыздығын есептеп, процесті қайталауға болады. Бұл қайталанулар $n_i(r)$ $n_{i-r}(r)$ -ден кейбір рұқсат етілген қателіктерден артық болмайынша қайталануы керек.

Алынған электронды тығыздық талап етілетін болады. Осыдан кейін толық энергияны формула бойынша есептеуге болады:

$$E = -\frac{1}{2} \sum \int \psi_i^* \Delta \psi_i dr + \int V_n(r) n(r) dr + \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int \epsilon_{xc}(n) n(r) dr \quad (3.75)$$

Қорытындылай келе, DFT-де локальды тығыздық функционалдығын пайдалану есептеулерді едәуір жеңілдетеді, өйткені жүйенің энергиясы жергілікті тығыздық функционалының интегралы ретінде көрінеді.

3.9 Жалпыланған градиенттік жуықтау

Жоғарыда айтылғандай, LDA жуықтауы электрон тығыздығы баяу өзгертін жүйелерге арналған. Осыған қарамастан, ол қатты заттар сияқты тығыздығы тез өзгертін жүйелер үшін де өте дәл. Өкінішке орай, LDA кванттық химия мәселелері үшін жеткілікті дәл емес. Сонымен қатар, ол спиндік корреляцияларды ескермейді [116,117].

Екінші мәселені корреляция энергиясы келесідей анықталатын жергілікті спиннің тығыздығының жуықтауын қолдану арқылы оңай шешуге болады:

$$E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(r) dr \quad (3.76)$$

Бұл жуықтау үшін $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ мәні еркін электронды жүйелерді есептеу кезінде стохастикалық әдістерді (кванттық Монте-Карло әдісі) қолданып жеткілікті дәл есептелді.

Бірінші мәселе геометрияны оңтайландыру кезінде есептелген молекулалық байланыстардың тым қысқа болуына әкеледі.

Бұл мәселені шешу үшін жалпыланған градиент жуықтауын (generalized gradient approximation, GGA) қолдануға болады. Жергілікті электронды тығыздық мәнінен басқа, ол нүктедегі тығыздық градиентін де пайдаланады. Осылайша, GGA LDA-мен салыстырғанда жақындаудың келесі реті деп санауға болады.

GGA корреляция функциясы келесі түрде жазылады:

$$E_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow}) n(r) dr \quad (3.77)$$

Жалпы айтқанда, GGA-жартылай эмпирикалық әдістер тобы. Мысалы PBE әдісінде алмасу энергиясы келесідей жазылады

$$E_x(n) = \int n(r) \epsilon_x^{unif}(n) F_x(s) dr \quad (3.78)$$

Мұнда

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{unif}(n) &= -\frac{3k_F}{4\pi} \\ k_F &= (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \\ F_x &= 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu S^2}{k}} \\ S &= \frac{|\nabla n|}{2k_F n} \end{aligned} \quad (3.79)$$

k және μ - кейбір эмпирикалық коэффициенттер. Олардың мәндері сәйкесінше: 0.804 және 0.21951.

Жартылай эмпирикалық GGA жуықтауының тағы бір нұсқасы Беке функционалдығы:

$$E_x(n) = E_x^{LDA} - \gamma \int \frac{n^3 x^2}{1 + 6\gamma s h^{-1} x} dr \quad (3.80)$$

Мұнда $x = n^{-\frac{4}{3}}|\nabla n|$, ал γ - инертті газдар атомдарының алмасу энергиясын көбейту үшін таңдалған эмпирикалық параметр ($\gamma = 0.0042$).

3.10 Жазық толқындардың негізі және псевдопотенциалдар

Конденсацияланған орталардың құрылымын есептеу әдістерінің абсолютті көпшілігі жазық толқындардың негізін пайдаланады. Бұл бірнеше себептерге байланысты болады:

- Көптеген материалдар еркін электронды жуықтаумен жақсы сипатталған жолақ құрылымын береді (металлдық s- және p-элементтер). Бұл жағдайда электрондар жазық толқындар арқылы сипатталады. Бастапқыда псевдопотенциалды әдіс жазық толқындар үшін жасалды.

- Практикалық себебі, жалпы энергия мен Гамильтондағы кейбір мәндер жазық толқын үшін жазылған.

- Есептеу себебі – базистік функциялар бойынша Гамильтонның әрекеті Фурье жылдам түрлендіруінің көмегімен оңай есептеледі.

Кристаллдар сияқты периодтық жүйелер үшін толқын векторы жақсы кванттық сан болып табылады, яғни. жазық толқындар іс жүзінде тәуелсіз. Мұндай ψ_k жүйенің барлық электрондық күйлерін k индекстер жиынымен қайта нөмірлеу ыңғайлы. Бір электронды күйлер $\psi_{i,k}$ қосымша екінші индекске – аймақ нөміріне ие.

Блох теоремасы периодтық құрылымда электрондық толқын функциясын $f_i(r)$ периодтық бөлігі мен жазық толқын бөлігінің көбейтіндісі ретінде жазуға болатынын айтады:

$$\psi_{i,k}(r + R) = e^{ikR} f_i(r) \quad (3.81)$$

мұндағы R – жүйенің Гамильтонианы өзгеріссіз қалдыратын кез келген аудару векторы. Толқындық функцияның периодтық бөлігін жазық толқындардағы дискретті қатарға кеңейтуге болады:

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} \cdot e^{iGr} \quad (3.82)$$

Бұл жағдайда G толқындық векторлары қарастырылып отырған кристалдың реципрокты тор векторларына тең, яғни. $G \cdot R = 2\pi n$ шарты орындалады. Осыған байланысты әрбір электронды

толқынды пішіндегі жазық толқындардың қосындысы ретінде жазуға болады:

$$\psi_{i,k}(r) = \sum_G c_{i,G} \cdot e^{i(k+G)r} \quad (3.83)$$

Ыңғайлы болу үшін k векторлары бірінші Бриллюэен аймағына әкеледі - өзара кеңістіктегі бірлік ұяшық, салыстырмалы түрде алғанда, $k < G$ жағдайымен шектелген. Блох теоремасы осылайша толқындық функциялардың шексіз санын есептеу есебін электронды толқынның соңғы санын есептеумен ауыстырады. әрбір k нүктесі үшін функциялар. Бриллюэен аймағының ішінде электронды күйлер тек бүкіл кристалға жүктелген шекаралық шарттармен анықталатын k -нүктелер жиынтығы үшін ғана болуы мүмкін. Бұл жағдайда рұқсат етілген k нүктелерінің тығыздығы кристалдың көлеміне пропорционал болады. Мысалы, шекарасы жоқ қатты денедегі электрондардың шексіз саны Бриллюэен аймағында біркелкі таралған k нүктелерінің шексіз санын береді, әрбір k нүктесі электрондардың шектеулі санына сәйкес келеді. Іс жүзінде біз өзімізді қолайлы дәлдікті қамтамасыз ететін нүктелердің шектеулі санымен шектей аламыз.

Жалпы, псевдопотенциалдың тиімділігі келесі мақсаттарды көздейді:

- Біріншіден, псевдопотенциал жұмсақ болуы керек, бұл оның кеңістіктегі тегіс («жазық») әрекетін білдіреді, жазық толқындардың аз санында кеңеюді пайдалануға мүмкіндік береді;
- Псевдопотенциал ауыстырылатын болуы керек, яғни. атомдардың бір конфигурациясы үшін құрылған псевдопотенциал басқа конфигурацияларды дұрыс шығаруы керек;
- Жалған толқын тығыздығы (жалған толқын функциясынан құрастырылған заряд тығыздығы) валенттілік заряд тығыздығын мүмкіндігінше дәл шығаруы керек [118-121].

3.11 Квазигармониялық жуықтаудағы тор динамикасы әдісі

Конденсацияланған заттар физикасы мен материалтануда бірінші принциптерді есептеулерді қолдану соңғы онжылдықта фонндық есептеулер әдеттегідей болғандықтан, айтарлықтай кеңейді. Жоғары өнімді компьютерлердегі жетістіктердің және дәл және тиімді

тығыздық функционалдық теориясының (DFT) кодтарының дамуының арқасында бірінші принциптерді есептеудің үлкен жиынтығы қазір дербес компьютерлердің әдеттегі кластерлерін пайдаланатын эксперименттермен салыстырылатын дәлдікпен практикалық болып табылады [122-125]. Электрондық құрылым ақпаратынан басқа, қатты денелерге арналған DFT есебі жүйенің энергиясы мен кернеуін, сондай-ақ әрбір атомға әсер ететін күшті қамтамасыз етеді. Тепе-теңдік кристалдық құрылымдарды әрбір атомға әсер ететін қалдық күштерді азайту және кернеу тензорларын оңтайландыру арқылы алуға болады. Кристаллдағы атом тепе-теңдік күйінен ығысқанда кристаллдағы атомдарға әсер ететін күштер пайда болады. Жүйелі орын ауыстырулар жиынтығымен байланысты күштерді талдау кристалдардың фонондық спектрлерін есептеуге мүмкіндік береді. Фонондық спектрлердің бірінші қағидаттарын есептеуді ақырлы орын ауыстыру әдісін қолдану арқылы жүргізуге болады [126]. Фонондық жиіліктерді есептеудің альтернативті тәсілі тығыздықтың функционалдық бұзылу теориясы болып табылады [127]. Келесі [128] авторлар фонондық есептеулер, *phonorhy* [129, 130] бірінші принциптері үшін сенімді және қолдануға оңай ашық бастапқы кодты қол жетімді етті. *Phonorhy* – квазигармоникалық жуықтауда фонондық спектрлерді есептеуге арналған ашық бастапқы пакет.

Фонондарды есептеу атомдар тепе-теңдік күйде болады, сондықтан оларға әсер ететін күштер нөлге тең болады деген болжамға негізделген. Сонымен қатар, периодтық тордың болуы тұспалданады, сондықтан тікелей кеңістікте қайталанатын осы атомдарды қамтитын бірлік ұяшық болады, яғни ол периодтық торды құрайды. Осы бірлік ұяшықтағы тор векторлары (немесе базистік векторлар) және атомдық нүктелер кристалдық құрылым туралы ақпаратты береді.

Фонондық жүйенің потенциалдық энергиясы атомдық позициялардың функциясы ретінде берілген:

$$V[r(j_1l_1), \dots, r(j_nl_N)] \quad (3.84)$$

мұнда $r(jl)$ - l -ші элементар ұяшықтағы j -ші атомның нүктесі;
 n және N сәйкесінше бірлік ұяшықтағы атомдар саны және бірлік ұяшықтар саны. Күш пен екінші ретті күш константасы $\Phi_{\alpha\beta}$ берілген:

$$F_{\alpha}(jl) = -\frac{\partial V}{\partial r_{\alpha}(jl)} \quad (3.85)$$

Және

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha}(jl) \partial r_{\beta}(j'l')} = -\frac{\partial F_{\beta}(j'l')}{\partial r_{\alpha}(jl)} \quad (3.86)$$

мұнда $\alpha, \beta, \dots$, - декарт индекстері;

$j, j', \dots$, - бірлік ұяшықтағы атомдардың индекстері,

$l, l', \dots$, - бірлік ұяшық индекстері. Ақырғы орын ауыстыру әдісінде күш тұрақтыларының теңдеуі келесідей жуықталады:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') \approx -\frac{F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl)) - F_{\beta}(j'l')}{\Delta r_{\alpha}(jl)} \quad (3.87)$$

мұнда $F_{\beta}(j'l'; \Delta r_{\alpha}(jl))$ - соңғы орын ауыстыруы $\Delta r_{\alpha}(jl)$ және әдеттегі $F_{\beta}(j'l') \equiv 0$ атомдарға әсер ететін күштер.

Төменде Парлинский-Ли-Кавазое әдісінің өзгертілген және жеңілдетілген нұсқасы берілген. Жоғарыдағы соңғы теңдеу келесідей матрицалармен берілген:

$$F = -UP \quad (3.88)$$

мұнда F, P және F атомдар жұбы үшін, мысалы $\{jl, j'l'\}$ былай берілген:

$$F = (F_x \quad F_y \quad F_z) \quad (3.89)$$

$$P = \begin{pmatrix} \Phi_{xx} & \Phi_{xy} & \Phi_{xz} \\ \Phi_{yx} & \Phi_{yy} & \Phi_{yz} \\ \Phi_{zx} & \Phi_{zy} & \Phi_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.90)$$

$$U = (\Delta r_x \quad \Delta r_y \quad \Delta r_z) \quad (3.91)$$

Матрицалық теңдеу күштер мен орын ауыстырулар саны үшін келесідей кеңейтіледі:

$$\begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \end{pmatrix} P \quad (3.92)$$

Жеткілікті атомдық ығысуларды ескере отырып, оны псевдоинверсия көмегімен шешуге болады, мысалы:

$$P = - \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \end{pmatrix}^+ \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

Бір мезгілдегі теңдеулерді шешу үшін атомдық орын ауыстырулардың қажетті санын нүктелік симметрияларды қолдану арқылы азайтуға болады. Матрицалық теңдеуді симметрия операциясы арқылы былай жазуға болады:

$$\hat{R}(F) = -\hat{R}(U)P \quad (3.94)$$

мұнда $\hat{R} - r(jl)$ нүктесінде орталықтандыру түйінінің симметрия операциясы. $\hat{R}(F)$ және $\hat{R}(U)$ сәйкесінше $RF(\hat{R}^{-1}(j'l'))$ және RU ретінде анықталады, мұндағы R айналдыру операциясының матрицалық көрінісі. Біріктірілген бір мезгілде теңдеулер құрастырылады, мысалы:

$$\begin{pmatrix} F_1^{(1)} \\ F_1^{(2)} \\ \vdots \\ F_2^{(1)} \\ F_2^{(2)} \\ \vdots \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} U_1^{(1)} \\ \vdots \\ U_1^{(2)} \\ U_2^{(1)} \\ U_2^{(2)} \\ \vdots \end{pmatrix} P \quad (3.95)$$

мұнда жақшалары бар жоғарғы индекс симметрияның орналасу индексін береді. Бұл жалған инверсиямен шешіледі.

Тор динамикасы әдісі нөлдік ұяшықтың динамикалық матрицасының элементтері келесідей қолданылады:

$$D_{\alpha\beta}(jj', q) = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(j0, j'l') \exp(iq \cdot [r(j'l') - r(j0)]) \quad (3.96)$$

мұнда m_j - j -ші атомның атомдық массасы;

q - толқындық вектор, жиынтық тордың барлық элементар ұяшықтарында жүреді, α және β x, y, z координаталарының мәндерін жүргізеді. Қозғалыс теңдеуі былай жазылады:

$$\sum_{j'\beta} D_{\alpha\beta}(jj', q) e_{\beta}(j', qv) = m_j [\omega(qv)]^2 e_{\alpha}(j, qv) \quad (3.97)$$

Мұндағы берілген q үшін v -ші тербелістің меншікті векторы $D(q)$ матрицасын диагонализациялау арқылы алынады:

$$\sum_{j\alpha j'\beta} e_{\alpha}(j', qv)^* D_{\alpha\beta}(jj', q) e_{\beta}(j', qv') = [\omega(qv)]^2 \delta_{vv'} \quad (3.98)$$

Атомдық орын ауыстырулар u былай берілген:

$$u_{\alpha}(jl, t) = \left(\frac{\hbar}{2Nm_j} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{q,v} [\omega(qv)]^{-\frac{1}{2}} [\hat{a}(qv) \exp(-i\omega(qv)t) + \hat{a}^{\dagger}(-qv) \exp(i\omega(qv)t)] \exp(iq \cdot r(jl)) e_{\alpha}(j, qv) \quad (3.99)$$

мұнда $\hat{a}^{\dagger}$ және $\hat{a}$ - фонондарды жасау және аннигиляциялау операторлары

$\hbar$ - Планк тұрақтысы;

t - уақыт.

Термодинамикалық қасиеттерде фонондар саны Бозе-Эйнштейн таралуымен анықталады

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega(qv)/k_B T) - 1} \quad (3.100)$$

Бриллюэен аймағынан жоғары фонондардың жиіліктері белгілі болғаннан кейін, гармоникалық жуықтаудағы фонондар үшін статистикалық механикадағы канондық үлестірімнен фонондық жүйенің энергиясы E келесі түрде беріледі:

$$E = \sum_{qv} \hbar \omega(qv) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(qv)/k_B T) - 1} \right] \quad (3.101)$$

мұнда T , k_B - температура, сәйкесінше Больцман тұрақтысы

Термодинамикалық қатынастарды пайдалана отырып, тұрақты көлемдік жылу сыйымдылығы C_V , Гельмгольц бос энергиясы F және энтропия S сияқты бірқатар жылулық қасиеттерді температураның функциясы ретінде есептеуге болады:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{qv} k_B \left(\frac{\hbar \omega(qv)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega(qv)/k_B T)}{[\exp(\hbar \omega(qv)/k_B T) - 1]^2} \quad (3.102)$$

$$F = -k_B T \ln Z = \phi + \frac{1}{2} \sum_{qv} \hbar \omega(qv) + k_B T \sum_{qv} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega(qv)/k_B T)] \quad (3.103)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{2T} \sum_{qv} \hbar \omega(qv) \coth(\hbar \omega(qv)/2k_B T) - k_B \sum_{qv} \ln[2 \sinh(\hbar \omega(qv)/2k_B T)] \quad (3.104)$$

Квазигармоникалық жуықтаудағы тор динамикасы әдісі периодтық құрылымдардың фонондық спектрлерін есептеуге мүмкіндік береді. Атомдық тербелістердің есептелген жиіліктері зерттелетін құрылымдардың динамикалық тұрақтылығын талдауға, сонымен қатар температураға тәуелді термодинамикалық функцияларды алуға мүмкіндік береді, оның негізінде заттардың әртүрлі кристалдық модификацияларының термодинамикалық тұрақтылығын зерттеуге болады.

Phonopy атомаралық күштердің көздері ретінде бірнеше DFT негізіндегі бағдарламалармен (VASP, VASP DFPT, Abinit, Pwscf, Siesta, Elk, FHI-aim, Wien2k) жұмыс істейді және динамикалық матрицаның элементтерін есептеу үшін шекті орын ауыстыру әдісі мен симметрия қатынастарын пайдаланады. Ол барлық кристалдық симметриялар үшін жұмыс істейді және фонондық спектрлерді $\omega(q)$, фонон күйлерінің тығыздығы және күйлердің ішінара тығыздығы, температураға тәуелді термодинамикалық функцияларды (бос энергия, жылу сыйымдылығы және энтропия), фонондар тобының

жылдамдығын, орташа квадратты есептеуге мүмкіндік береді. орын ауыстырулар, қалыпты режимдердің азайтылмайтын көріністері, ішінара ангармониялық әсерлерді (жылулық кеңею, тұрақты қысымдағы жылу сыйымдылығын) есепке алу және т.б.

3.12 VASP бағдарламалық платформа арқылы кванттық химиялық есептеулер

Қазіргі уақытта электронды тығыздықтың функционалдық теориясының әдістерін жүзеге асыратын ондаған бағдарламалық пакеттер бар және олардың әрқайсысының өз мүмкіндіктері мен шектеулері бар. Өз бетінше жазылған бағдарлама ғана шешілетін мәселе қойған барлық талаптарды дәл қанағаттандыра алатыны анық. Дегенмен, бұл ауыр (және алғыссыз) жұмыс; Сондықтан қандай программалық пакетті қолдану керектігін анықтау үшін компьютерлік модельдеуді жүргізу арқылы нені алғымыз келетінін жақсы түсіну қажет. Осыдан кейін біз есептеулердің дәлдігі мен тиімділігі арасындағы жұқа сызықты теңестіре отырып, құралдарды таңдай аламыз.

Бұл оқулықта біз Г. Крессеи мен Ю. Хафнер [131] жасаған, содан кейін Вена техникалық университетінде Г. Крессе и Дж. Фуртмюллер [132] әзірлеген VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) қуатты бағдарламалық пакетін пайдалануды сипаттайтын боламыз. Соңғы онжылдықта VASP өзінің дәлдігі мен жылдамдығының арқасында тығыздықтың функционалдық теориясының әдістерін қолдана отырып есептеулерді орындауға арналған іс жүзінде стандартты пакетке айналды; жүздеген атомдардың жүйелерін ондаған есептеу түйіндерінде имитациялау мүмкіндігі пакетті бүкіл әлем бойынша 1000-нан астам зерттеу топтарында қолдануға әкелді, ал Scopus дерекқорында 34 000-нан астам сілтемелер бар.

VASP пакеті электронды тығыздықтың функционалдық теориясын жүзеге асыратын пакеттер класына жатады, яғни ол Кон-Шэм теңдеулерін шешу арқылы негізгі күйдегі материалдардың әртүрлі қасиеттерін (жалпы энергия, жолақ құрылымы, электрондық күйлердің тығыздығы, фонон спектрлері және т.б.) есептеуге арналған. Бұл теңдеулер жазық толқындық негізде өздігінен жүйелі түрде шешіледі; бағдарлама нәтижелерді алу жылдамдығына әсер

ететін теңдеулер мен параметрлерді шешуге арналған алгоритмдердің кең таңдауын жүзеге асырады. VASP пакеті кез келген жүйе үшін жұмыс істейді - атомдар, молекулалар, көлемдік денелер, беттер, атомдық кластерлер және т.б. Ол 32 түйінге дейін тиімді параллельдейді және 4000 валенттік электрондарды санай алады.

Сонымен қатар аталған бағдарламалық платформа өте күрделі бағдарлама және жылдар бойы көптеген алгоритмдер, схемалар, тәсілдер мен әдістемелер қосылды, түзетілді, жаңартылды, өзгертілді. VASP бір мәселеге оның шешілу жолына және бағдарламалық пакетті іске қосу үшін пайдаланылатын кіріс деректеріне байланысты әртүрлі жауаптар бере алады. VASP-ті дұрыс модельдеу параметрлерімен іске қосу модельдеу дәлдігі мен тиімділік арасындағы қажетті тепе-теңдікке сиқырлы түрде қол жеткізеді, бірақ бұған жету үшін әдетте үлкен тәжірибесі бар ғалымның сараптамалық көмегі қажет.

Кез келген есептеуді орындау үшін кемінде төрт енгізу файлын дайындау керек. Олардың нақты атаулары болуы керек: INCAR, POSCAR, POTCAR және KPOINTS. Оларға қысқаша сипаттама берейік.

- POSCAR зерттелетін жүйенің құрылымы мен динамикасы туралы ақпаратты қамтиды;

- KPOINTS кері Бриллюэн аймағын k нүктелеріне бөлуді анықтайды;

- POTCAR зерттелетін жүйеге енгізілген атомдардың әрбір түрі үшін псевдопотенциалды қалпына келтіруге мүмкіндік беретін ақпаратты қамтиды;

- INCAR негізгі есептеу файлы, оның барлық параметрлерін қамтиды.

POSCAR файлында есептеу ұяшығының трансляциялық векторларының және атомдардың орналасуының сипаттамасы бар. Сонымен қатар, молекулалық динамикадағы атом қозғалысының теңдеулерін интегралдау үшін «болжамдаушы-түзетуші» схемасын пайдаланған жағдайда бастапқы жылдамдықтар мен алдыңғы координаттарды көрсетуге болады.

KPOINTS файлында Бриллюэн аймағының үстінен біріктіру үшін барлық k нүктелерінің координаталары мен салмақтары немесе k нүктелерінің тізімін автоматты түрде жасау үшін өзара кеңістіктегі тор

өлшемі болуы керек. Яғни k -нүктелер тізімін көрсетудің ең қарапайым тәсілі Монкхорст пен Пак алгоритмі арқылы k -кеңістікті автоматты түрде бөлу болып табылады [133].

POTCAR файлында есептеулерге қатысатын атомның әрбір түріне арналған псевдопотенциалдар бар. Псевдопотенциалды файлдар бумамен бірге мұрағат түрінде таратылады. Егер түрлердің саны біреуден көп болса, POSCAR файлында атомдардың түрлері көрсетілген ретпен есептеуге қатысатын барлық түрлерге арналған POTCAR файлдарын біріктіру керек.

INCAR файлы бүкіл есептеу ағынын анықтайтын негізгі VASP кіріс файлы болып табылады. INCAR файлында анықтауға болатын көптеген параметрлер бар, олардың көпшілігінде жеткілікті әдепкі мәндері бар.

VASP есептеулер нәтижесінде шығыс файлдарының үлкен санын шығарады. Біз оларды қысқаша тізімдеп, сипаттаймыз, содан кейін әрқайсысын толығырақ қарастырамыз.

VASP шығыс файлдары:

- OUTCAR — VASP есептеу нәтижелерінің егжей-тегжейлі шығысы бар файл;
- OSZICAR — есептеу барысы, оның жинақтылығы және жылдамдығы туралы ақпарат бар файл;
- CONTCAR — POSCAR форматындағы атомдық позициялар туралы ақпараты бар файл;
- CHGCAR — тор параметрлері, атомдық координаталар және заряд тығыздығы туралы ақпарат бар файл;
- WAVECAR — толқындық функция ақпараты бар екілік файл;
- және т.б.

3.13 USPEX алгоритмі

Атом құрылымы кристалдық қатты денелер туралы ерекше маңызды ақпарат болып табылады: тек құрылым топологиясын білу арқылы дәл құрылымдық модельді және кристалдардың көптеген физикалық қасиеттерін қазіргі кванттық механикалық әдістерді қолдану арқылы есептеуге болады [134]. Сонымен бірге, толық теориялық негізде ықтимал құрылымдық топологияларды (құрылымдардың түрлерін) болжау әлі шешілмеген мәселе болып қала береді.

Тұрақты құрылымды болжау үшін стандартты *ab initio* әдістерін қолдана отырып, әдетте ұқсас жүйелер үшін белгілі құрылымдарды қарастырады [135] және бос энергиясы ең аз фазаны табады. Күтпеген немесе бұрын белгісіз құрылымдар тұрақты болған кезде бұл тәсіл сәтсіздікке ұшырайды және әдебиеттер мұндай сәтсіздіктердің мысалдарымен толы [136].

Осыған байланысты тек химиялық құрамы туралы білімге негізделген берілген қысымдар мен температуралардағы тұрақты кристалдық құрылымдарды болжау конденсацияланған заттар физикасының орталық мәселесі болып табылады. Бұл мәселені шешу мүмкіндігі экстремалды жағдайларда, мысалы, планеталардың терең ішкі қабаттарында материалдардың әрекетін түсінудің жаңа жолдарын ашады. Бұл өте күрделі мәселе көбінесе «кристалдық құрылымды болжау мәселесі» деп аталады және жақында жасалған USPEX эволюциялық алгоритмі (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) бұл мәселені шешуде айтарлықтай прогреске қол жеткізіп, *ab initio* әдістерін қолдана отырып, бір ұяшықта ~40 атомға дейін болатын құрылымдарды тиімді және сенімді болжауға мүмкіндік берді [137].

USPEX А.Р. Оганов пен К.В. Гласс әзірлеген алгоритмді және одан әрі дамытқан А.О. Ляхов, К.Чжу, Г.Р. Цян, П. Бушланов, З. Аллахъяри, С. Лепешкин және А. Самцевич үлес қосқан жұмыстарын пайдаланады [138].

Эволюциялық тәсілдің негізгі идеясы популяция деп аталатын құрылымдар жиынтығынан басталып, оларды таңдау және арнайы әзірленген вариациялық операторлар арқылы дамыту болып табылады. USPEX-те үш түрлі вариациялық оператор бар: мұрагерлік, мутация және ауыстыру. Вариациялық операторлар үшін таңдау ықтималдықтары құрылымдардың жарамдылығының рейтингісінен, яғни олардың бос энергияларынан алынады. Бағалау функциясы ретінде *ab initio* бос энергияны есептеу таңдалады. USPEX қазіргі уақытта бірінші принциптер мен атомдық модельдеу үшін VASP пайдаланады. *Ab initio* оңтайландыруда k нүктелік тор ұяшықтардың өзгеруіне сәйкес өзгереді, бұл бос энергиялардың салыстырмалылығын арттырады [139].

USPEX кодында минималды кіріс деректері бар: әрбір түрдегі атомдар саны; қысым-температура шарттары және алгоритм параметрлерінің мәндері, мысалы, популяция мөлшері (яғни, әр

буындағы құрылымдардың саны); қатаң шектеулер; келесі ұрпақты өндіру үшін қолданылатын құрылымдардың саны; торлы мутация, атомдық қайта құрылымдау және тұқымқуалаушылық нәтижесінде пайда болған құрылымдардың пайызы. Алгоритмнің сипаттамасы блок-схема түрінде 3.1-суретте көрсетілген.

Бастапқы популяция әдетте жүйенің негізгі күйі туралы кейбір ақпарат белгілі болмаса, кездейсоқ түрде жасалады, мысалы, ықтимал кандидат құрылымдары немесе тор параметрлері, кеңістік тобы және т.б. Алгоритм арқылы жасалған барлық құрылымдар теорияның таңдалған деңгейінде жергілікті оңтайландырылған (яғни, босаңсытылған) болуы керек - мысалы, эмпирикалық потенциалдар, тығыздық функционалдық теориясы, гибридті функционалдық немесе кванттық Монте-Карло.



3.1 сурет –USPEX алгоритмінің блок-сұлбасы

Жаңа кандидаттық құрылымдар оңтайландырылмас бұрын, олар үш шектеуге қарсы тексеріледі:

- барлық атомаралық қашықтықтар көрсетілген ең аз мәндерден үлкен болуы керек;
- ұяшықтардың бұрыштары 60° пен 120° аралығында болуы керек;
- барлық ұяшықтардың ұзындығы берілген мәннен үлкен болуы керек (мысалы, ең үлкен атомның диаметрі).

Бұл шектеулер энергия есептеулерінің және жергілікті оңтайландырулардың тұрақтылығын қамтамасыз етуге және конфигурация кеңістігінің артық және мүмкін емес аймақтарын жоюға көмектеседі. Жергілікті оңтайландырылған құрылымдардың ішінде ең нашарларының белгілі бір саны жойылады, ал қалған құрылымдар вариациялық операторлар арқылы келесі ұрпақты құруға қатысады. Генерациядан кейінгі ұрпақ, жоғарыдағы процедура циклде қайталанады.

Модельдеу кейбір тоқтату шарты орындалғаннан кейін тоқтайды. Әдетте, бір жасушада 20 атомы бар жүйелер үшін тұрақты кристалдық құрылымды табу әдетте 20 ұрпаққа дейін созылады.

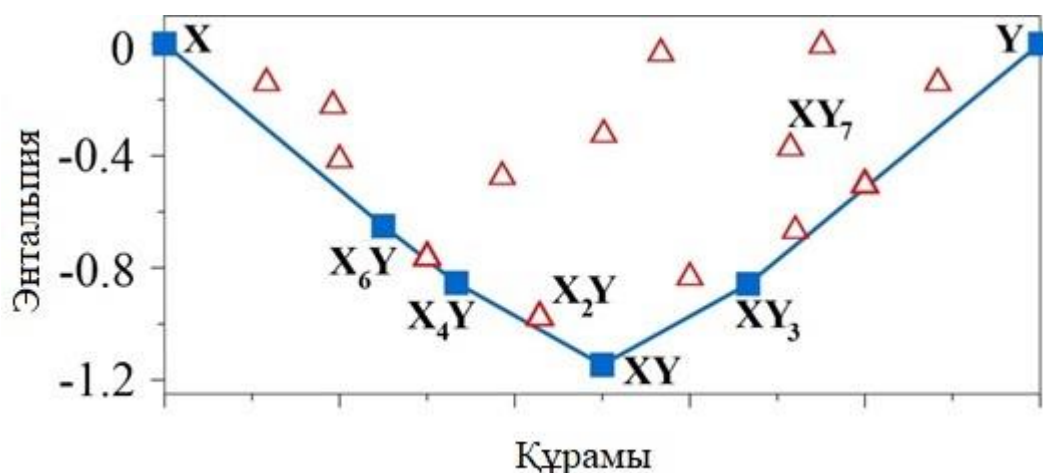
Сонымен қатар, USPEX алгоритмі олардың нақты құрамы белгісіз жағдайларда кристалдық құрылымдарды іздей алатынын атап өткен жөн [139, б. 3598]. Мұндай жағдайларда іздеу барлық X_aY_b композициялары үшін жүргізіледі, мұнда a және b пайдаланушы таңдаған белгілі бір интервалға тән. Бұл есептеу әдісі осы жұмыста белсенді түрде қолданылды, нәтижесінде оны толығырақ қарастыру мағынасы бар.

Құрамы өзгермелі есептеулер кезінде тұрақты құрылымдарды анықтау кезінде дөңес корпус (convex hull) деп аталатын арнайы конструкция қолданылады. Егер бізде H_{NY} энтальпиялары бар X_aY_b құрамдары бар қосылыстар жиынтығы бар деп елестетсек, онда бұл жағдайда олардың түзілу энтальпиясы мынаған тең болады:

$$H_{form} = \frac{1}{(a+b)} [H(X_aY_b) - aH(X) - bH(Y)] \quad (3.105)$$

Мұнда $H(X)$ және $H(Y)$ — бір компонентті X және Y композицияларының энтальпиялары.

Енді әрбір құрылым үшін түзілу энтальпиясын және екі элементтің біреуінің концентрациясын графигін салсақ, термодинамикалық тұрақты композицияларға сәйкес келетін дөңес корпусты (3.2-сурет) тұрғыза аламыз [140]. Дөңес корпустың үстінде жатқан кез келген құрылымның түзілу энтальпиясы дөңес корпустағы фаза немесе фазалар қоспасынан жоғары болатынын тексеру оңай [140, б. 27].



3.2 сурет – Екі компонентті X-Y жүйесіндегі термодинамикалық тұрақтылықтың иллюстрациясы

Ескерту:

1. Дөнес корпұсқа кіретін термодинамикалық тұрақты күйлер (X, X_6Y , X_4Y , XY, XY_3 , Y) атап өтілген.
2. X_2Y және XY_7 композициялары метатұрақты

Бұл графикті Гиббс энергиясы – химиялық потенциалдар айырымы координаталарына түрлендіру арқылы біз белгілі бір фазаның тұрақтылық өрісін де бағалай аламыз.

USPEX алгоритмі физика саласындағы ғылыми мақалаларда, әсіресе кристалды материалдардың құрылымдық қасиеттерін зерттеуде белсенді қолданылады. Бұл алгоритмді ғылыми зерттеулерде қолдану материалдардың құрылымдық және энергетикалық қасиеттерін түсінуді кеңейтуге, сондай-ақ жаңа перспективалық қосылыстарды іздеуді жеделдетуге мүмкіндік береді [141-144].

4 Fe-P ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

4.1 Есептеу мәліметтері

Электрондық құрылымды есептеу VASP бағдарламалық пакетіндегі тығыздық функционалының теориясы шеңберінде жүргізілді [145-147]. Айырбастау-корреляциялық өзара әрекеттесу жалпыланған градиенттің жуықтауында Пурдю-Берк-Эрнцерхоф (PBE) функционалы ретінде қарастырылды [148]. Барлық есептеулер спин-поляризацияны ескере отырып жүргізілді.

USPEX бағдарламасымен кристалдық құрылымдарды тиімдірек іздеу үшін [149] есептеулер екі кезеңге бөлінді. Бірінші кезеңде тұрақты аралық стехиометрия іздестірілді, нәтижесінде термодинамикалық дөңес қабықшалар пайда болды. Екінші кезеңде дөңес қабықта көрсетілген әрбір бекітілген стехиометрия үшін іздеу жүргізілді.

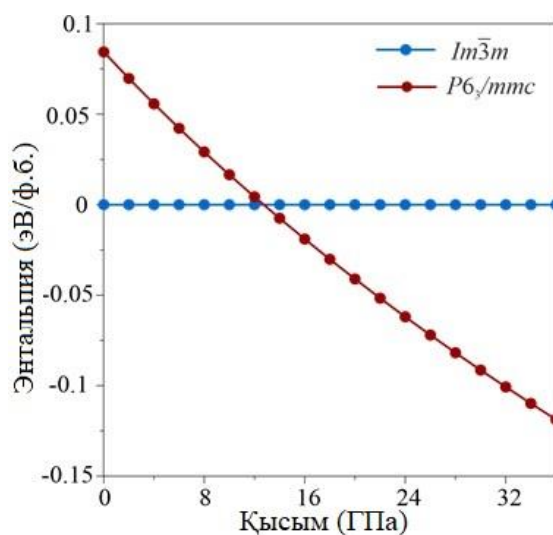
Кристалдық құрылымдарды іздеу 0, 100, 200, 300 және 400 ГПа-да жүргізілді, ұяшықтағы атомдардың максималды саны 32-ге тең, айнымалы құрамды есептеген жағдайда және тіркелген құрамды есептеген жағдайда ұяшықтағы 1-4 формула бірлігі. Бірінші генерацияда кездейсоқ түрде 55 құрылым пайда болды. Осы ең аз энтальпиялық құрылымдардың 60% – ы оңтайландырудан кейін таңдалды, содан кейін келесі генерацияны құру үшін пайдаланылды (барлық келесі генерация құрылымдарының 35% – ы сабақтастық схемасы бойынша, 20% – ы атомдық мутация схемасы бойынша, 10% - ы торлы пермутация схемасы бойынша және 35% - ы кездейсоқ).

Кристалдық құрылымдарды іздеудің барлық есептеулерінде оңтайландыру конъюгацияланған градиент алгоритмін қолдана отырып, тығыздық функционалының теориясы аясында жүргізілді. Есептелген параметрлер келесідей болды: жазық толқындарды кесу энергиясы - 400 эВ; Монкхорст-Пактың k -нүктелік торының тығыздығы [150] – $0,5 \text{ \AA}^{-1}$; электронды бұлыңғырлық – Метфессель–Пакстон схемасы бойынша [151]; тегістеу параметрі $\sigma = 0,2 \text{ эВ}$. Әрі қарай, ең тиімді энергетикалық құрылымдар әртүрлі қысымдарда жоғары дәлдікпен оңтайландырылды, атап айтқанда кесу энергиясы 600 эВ дейін, k -нүктелерінің тығыздығы $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ және $\sigma = 0,1 \text{ эВ}$ тегістеу параметрі.

Динамикалық тұрақтылықты бағалау үшін фондық дисперсиялық қисықтар есептелді. Бұл есептеулер PHONOPY бағдарламасының көмегімен жүргізілді [152]. Бұл есептеулердегі жазық толқындарды кесу энергиясы 800 эВ дейін өсті. Күш константалары суперклеткалар әдісі мен ақырғы сдысу әдісі арқылы есептелді. Қарастырылып отырған барлық құрылымдар үшін $2 \times 2 \times 2$ суперклеткалар қолданылды.

4.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу

Изохимиялық қоспаға ыдырауға қатысты фазалардың тұрақтылығын бағалау үшін біз «дөңес қабық» диаграммасын қолдандық. Бұл диаграмманы құру үшін таза темір мен фосфордың, сондай-ақ олардың энтальпиясының тұрақты модификацияларын білу қажет. Мұнда 0-13 ГПа қысым аралығындағы таза темір үшін біздің ең аз энтальпиялық фаза ретінде есептеулеріміз белгілі көлемді-орталықтандырылған текше (ары қарай - КОТ) модификациясын анықтады. Ары қарай 13 ГПа-дан жоғары және 400 ГПа-ға дейін ең кіші энтальпия фазасы темірдің алтыбұрышты тығыз оралған модификациясы (ары қарай - GPU-Fe) болып табылады (4.1-сурет). Бұл нәтиже эксперименттік мәліметтерге жақсы сәйкес келеді [153-156].

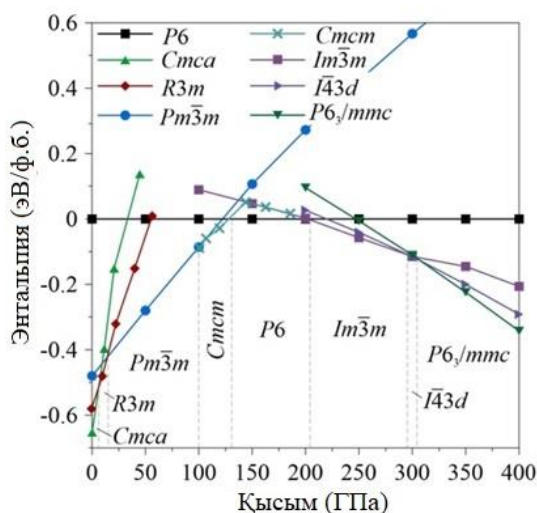


4.1-сурет - энтальпиялардың темір модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - нәтижелер GPU-Fe энтальпиясына қатысты берілген

Фосфор жағдайында, қолда бар эксперименттік мәліметтерге сәйкес, қысыммен бірнеше құрылымдық фазалық ауысулар

байқалады. Атмосфералық қысымдағы ең тұрақты форма - $Cmca$ симметриясымен сипатталатын және $A17$ құрылымдық белгісі бар қара фосфор деп аталады [157]. Жүргізілген есептеулерге сәйкес, $Cmca$ құрылымы 7 ГПа-да $R3m$ симметриясымен тригональды құрылымға ауысады (эксперименттік мәні 5 ГПа [158]), содан кейін 15 ГПа-да қарапайым текше $Pm\bar{3}m$ (эксперимент - 11 ГПа [159]). Сонымен қатар, 110-127 ГПа қысым диапазонында (эксперимент-107-137 ГПа [160]) $Cmcm$ аралық фазасы арқылы қарапайым текше $Pm\bar{3}m$ -ден қарапайым алтыбұрышты ($P6$) құрылымға фазалық ауысу байқалады. $Cmcm$ құрылымы-төрт өлшемді супертоп $Cmmm(00\gamma)s00$ [161, 162] сипатталатын пропорционалды емес модуляцияланған эксперименттік фазаның жуықталған пропорционалды моделі. 205 ГПа қысымында $P6$ құрылымы КОТ құрылымына ($Im\bar{3}m$) айналады. 299 ГПа-дан жоғары $Im\bar{3}m$ құрылымы $I\bar{4}3d$ -ге [163] ауысады, бұл шағын деформациялары бар КОТ торының суперқұрылымы. $I\bar{4}3d$ құрылымы 308 ГПа дейін тұрақты, оның үстінде алтыбұрышты тығыз оралған құрылым тұрақтанады, ол өзінің тұрақтылығын кем дегенде 400 ГПа дейін сақтайды. Алынған нәтиже қолда бар эксперименттік зерттеулерге жақсы сәйкес келеді (4.2-сурет).

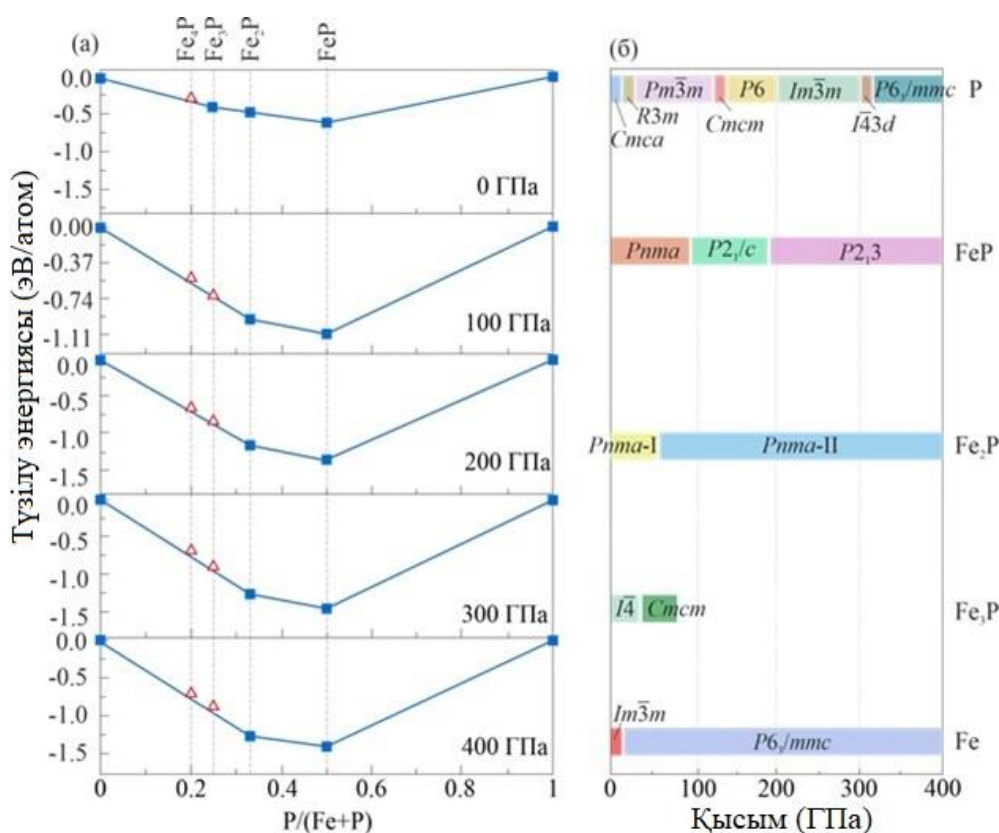


4.2-сурет - энтальпиялардың фосфор модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер $P6$ модификациясының энтальпиясына қатысты бейнеленген

Fe-P жүйесіндегі болжамды аралық құрылымдар 3.104 теңдеуіне сәйкес элементар Fe және P-ге қатысты түзілу энтальпиясын бағалау

үшін пайдаланылды. 4.3-суретте темір фосфидтерінің табылған құрылымдарына сәйкес салынған дөңес қабықшалар көрсетілген. 0-400 ГПа қысым диапазонында үш аралық тұрақты-FeP, Fe₂P және Fe₃P.

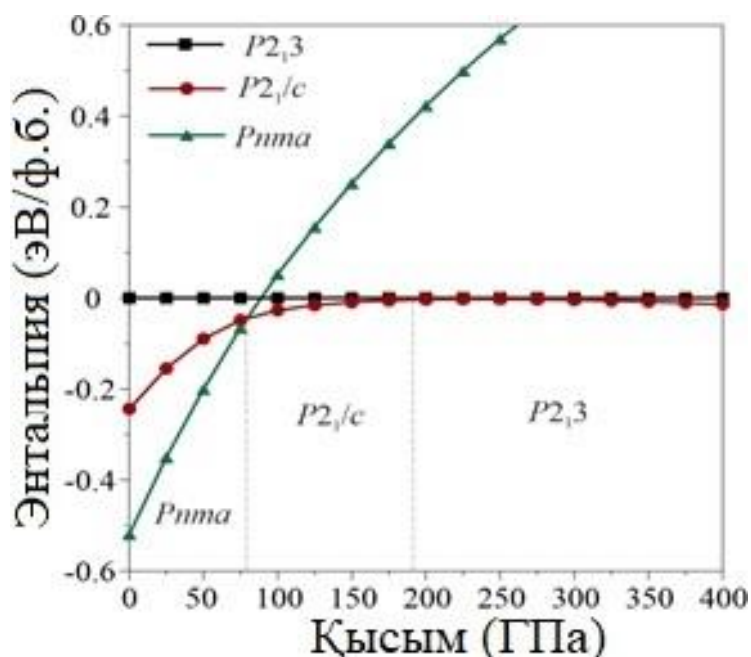


а - әр түрлі қысымдағы Fe-P жүйесіне арналған дөңес қабықшалар; б - есептелген фазалық диаграмма құрамы-қысым

4.3-сурет - Fe-P жүйесіндегі фазалық тұрақтылық диаграммалары

Ескерту - тұрақты құрылымдар толтырылған көк квадраттармен, метастабильді құрылымдар бос қызыл үшбұрыштармен белгіленеді

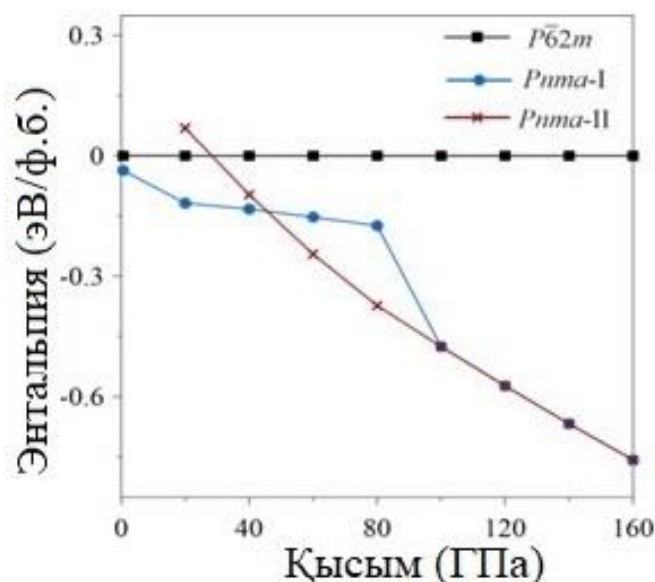
FeP 75 ГПа кезінде бір $Pnma \rightarrow P2_1/c$ фазалық ауысудан өтеді. 200 ГПа-дан жоғары FeP- $P2_1/c$ энтальпиясы FeP- $P2_13$ -тен жоғары болады (4.4-сурет). Алайда, 400 ГПа дейін осы екі фаза арасындағы энтальпия айырмашылығы орта есеппен 3-4 мэВ/ф.б. және әдістің дәлдігі шегінде (5 мэВ/ф.б.). Осылайша, 200 ГПа-дан жоғары FeP- $P2_13$ және FeP- $P2_1/c$ бірдей тұрақты деп айтуға болады, яғни олар бір-бірімен қатар өмір сүре алады.



4.4-сурет - энтальпияның FeP модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер FeP- P_{213} энтальпиясына қатысты бейнеленген

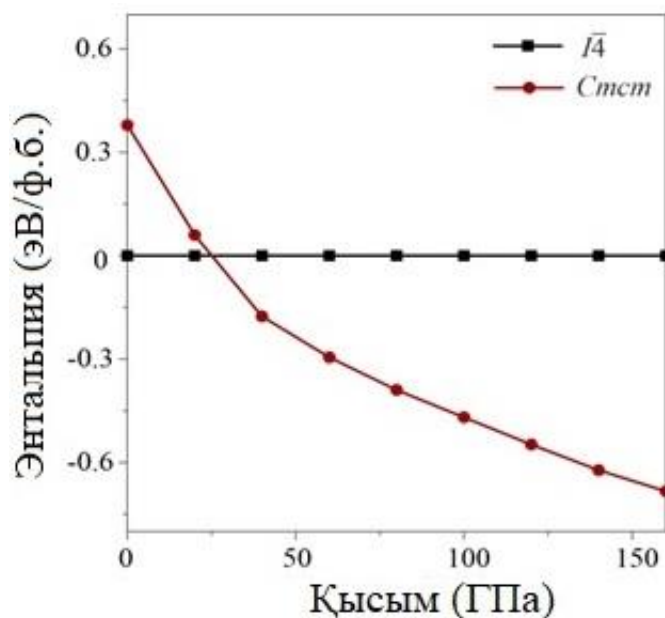
Темір фосфиді Fe_2P жүргізілген есептеулерге сәйкес, зерттелетін қысым диапазонында бір фазалық ауысудан өтеді. Біздің есептеулерімізге сәйкес, баррингерит ($P-62m$) құрылымында барлық зерттелетін қысым диапазонында тұрақтылық өрісі жоқ [164], ал атмосфералық қысымдағы тұрақты модификация $pnma$ кеңістіктік тобымен сипатталатын аллабогданит құрылымы болып табылады (4.5-сурет). 45 ГПа-дан жоғары аллабогданит құрылымы $Pnma$ симметриясымен [165-167] сипатталатын құрылымға ауысады (4.5-сурет). Әрі қарай, біз аллабогданит құрылымымен төмен барлы модификацияны $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$, ал жоғары барлы модификацияны $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-II$ деп белгілейміз. $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-II$ мұнда 400 ГПа дейін энергетикалық тұрақты. Айта кету керек, $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ 80 ГПа-дан жоғары оңтайландыру кезінде $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-II$ -ге өздігінен ауысады (4.5-сурет). Бұл модификация деректерінің құрылымдық ұқсастығын көрсетеді.



4.5-сурет - энтальпияның Fe_2P модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер Fe_2P - $P\bar{6}2m$ энтальпиясына қатысты бейнеленген

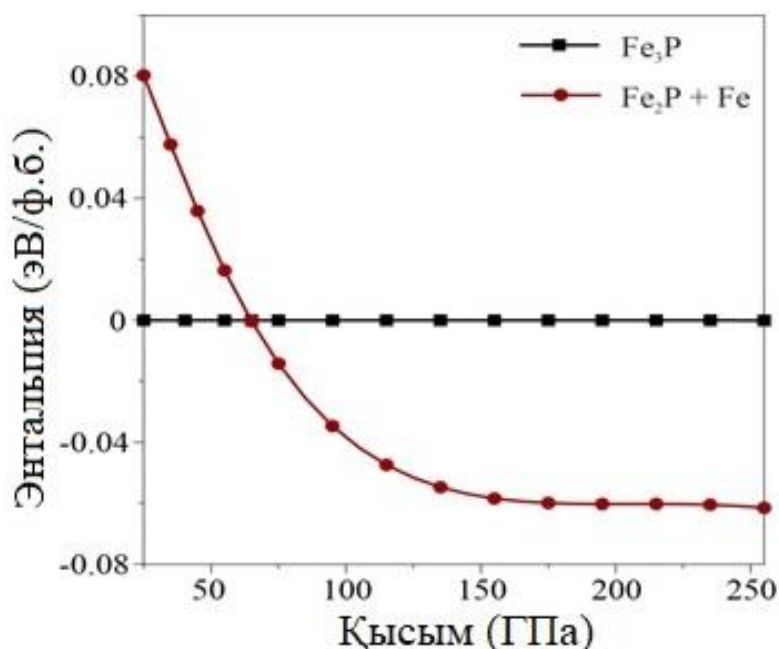
Fe_3P жағдайында атмосфералық қысым кезінде тұрақты модификация $I-4$ симметриялы шрейберзит құрылымы болып табылады. 30 ГПа-дан жоғары Fe_3P - $I-4$ $Стст$ ромбтық симметриясымен сипатталатын [168-170] құрылымға ауысады (4.6-сурет).



4.6-сурет - энтальпияның Fe_3P модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер Fe_3P - $I-4$ энтальпиясына қатысты бейнеленген

65 ГПа-дан жоғары қысымда Fe_3P есептеуде $\text{Fe}_3\text{P} = \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{P}$ ыдырау реакциясына қатысты тұрақсыз болады (4.7-сурет). Темір фосфиді Fe_4P барлық зерттелетін қысым диапазонында тұрақсыз (4.3-сурет).



4.7-сурет - Fe_3P энтальпиясының Fe_2P және Fe ыдырауға тәуелділігі

Қорытындылай келе, Fe-P жүйесіндегі құрылымдардың энтальпияның модификация қысымына тәуелділігі графиктері салынды.

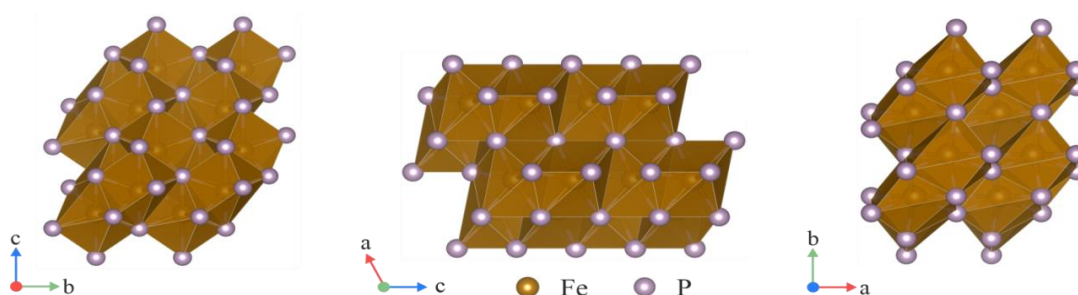
4.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы

Табылған $\text{Fe}_3\text{P-I-4}$, $\text{Fe}_3\text{P-Cmcm}$, $\text{Fe}_2\text{P-Pnma-I}$, FeP-Pnma-II , FeP-Pnma және $\text{FeP-P2}_1\text{3}$ құрылымдары бұрын белгілі құрылымдарға сәйкес келеді, ал $\text{FeP-P2}_1\text{/c}$ жаңа болып табылады. $\text{FeP-P2}_1\text{/c}$ құрылымдық деректері 4.1-кестеде және 4.8-суретте келтірілген. Бұл құрылым динамикалық тұрақты, бұл фонон спектрінде ойдан шығарылған режимдердің жоқтығынан көрінеді (4.9-сурет).

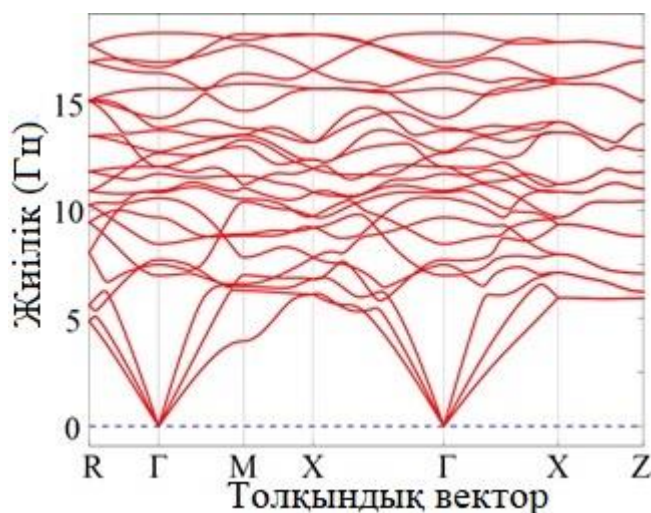
Кесте 4.1 –100 ГПа-да табылған FeP- $P2_1/c$ фазасының құрылымдық деректері

Байланыс	Кеңістік тобы	Тор параметрі (А, град.)			Салыстырмалы координаттар			
					атом	x	y	z
FeP	$P2_1/c$	$a=3.96$	$b=3.99$	$c=4.78$	Fe	0.3021	0.1518	0.1054
		$\alpha=90.0$	$\beta=117.68$	$\gamma=90.0$	P	0.7985	0.1502	0.5769

FeP- $P2_1/c$ құрылымында темір мен фосфор атомдары бір эквивалентті емес позицияға ие. Темір атомдары жеті эквивалентті фосфор атомдарымен байланысқан. Фосфор атомдары жеті эквивалентті темір атомдарымен де байланысады. Fe-P байланысының ұзындығы 2,11-2,48 Å диапазонында өзгереді.



4.8 сурет –FeP- $P2_1/c$ құрылымы

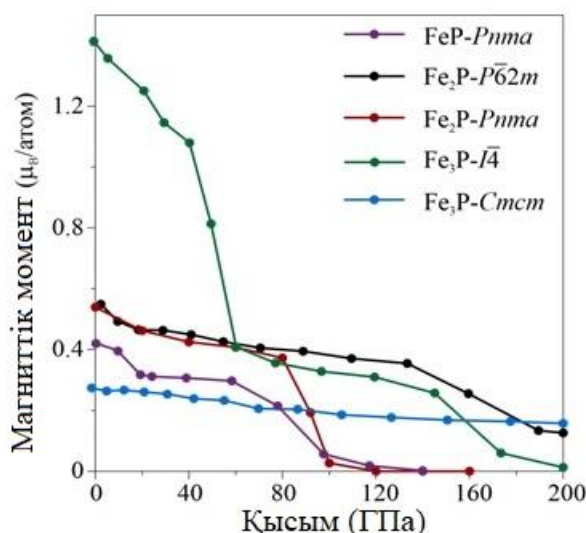


Сурет 4.9 - 80 ГПа-да FeP- $P2_1/c$ фонндық дисперсиялық қисықтар

Жоғарыда айтылған сөздерге сәйкес, Fe-P жүйесіндегі болжалды фазалардың құрылымдық талдауы мен жоғары қысымдағы фонндық дисперсиялық қисықтар алынды.

4.4 Темір фосфидтеріндегі магниттік момент

Спин-поляризацияланған есептеулер $\text{FeP-}Pnma$, $\text{Fe}_2\text{P-}Pnma\text{-I}$, $\text{Fe}_2\text{P-}P\bar{6}2m$, $\text{Fe}_3\text{P-I-4}$ және $\text{Fe}_3\text{P-Cmcm}$ құрылымдарында магниттік моменттің болуын көрсетті. $\text{FeP-}P2_1/c$, $\text{FeP-}P2_13$ және $\text{Fe}_2\text{P-}Pnma\text{-II}$ -де магниттік момент нөлге тең болды. Алынған мәліметтерден $\text{Fe}_2\text{P-}Pnma$ және $\text{FeP-}Pnma$ магниттік моменті 100 ГПа-дан жоғары жоғалады, ал $\text{Fe}_3\text{P-I-4}$, $\text{Fe}_3\text{P-Cmcm}$ және $\text{Fe}_2\text{P-}P\bar{6}2m$ құрылымдарындағы магниттік момент 200 ГПа дейін сақталады (4.10-сурет).



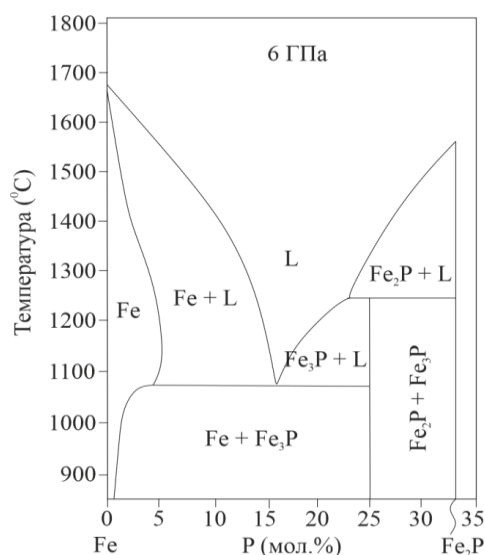
4.10-сурет - темір атомындағы магниттік моменттің темір фосфидтерінің қысымына тәуелділігі

Fe-P жүйесіндегі құрылымдардың магниттік моментке әсері талқыланып, қажетті темір атомындағы магниттік моменттің темір фосфидтерінің қысымына тәуелділігі гарфигі алынды.

4.5 Эксперименттік және теориялық деректерді салыстыру

Бірнеше эксперименттік зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып (мысалы [171], мұнда $P\bar{6}2m$ құрылымы бар Fe_2P 10 К-ге дейін тұрақты), баррингерит қалыпты жағдайда термодинамикалық тұрақты модификация болып саналады. $\text{Fe}_2\text{P-}P\bar{6}2m$ үлгісін 8 ГПа-ға дейін қысу кезінде, 1 ГПа қадамымен және әр қадамда ~ 1400 К дейін лазерлік қыздыру кезінде $\text{Fe}_2\text{P-}P\bar{6}2m$ өзінің тұрақтылығын сақтап қалды. 8 ГПа

және 1400 К кезінде $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m$ -ден $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ -ге ауысу байқалды [49, p.10301]. Сондықтан $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m$ модификациясы $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ -ге қатысты төмен қысымды фаза болып саналды. Осындай эксперименттік қорытындыларға байланысты көптеген жұмыстарда алғашқы есептеулерді жүргізу кезінде авторлар $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m$ тұрақтандыруға тырысты. Zhao және т.б. [1, б. 15990] жұмысында атмосфералық қысымда $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m$ фазасын тұрақтандыруға Хаббард параметрін (DFT+U тәсілі) қолдану арқылы қол жеткізілді. Алайда авторлар өз есептеулерінің егжей-тегжейін ұсынбады. Bhat және басқалар жүргізген DFT шеңберіндегі есептеулер [50, б. 215401] 0 ГПа кезінде фазалық ауысу шамамен 300 К температурада болатынын көрсетті, бұл қалыпты жағдайда $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ құрылымының мүмкін тұрақтылығын көрсетеді. Автордың Хаббард параметрін есептеуде қолдануы аллабогданиттің тұрақтылығына әкелді. Ақырында, нөлдік спиндік тербелістердің (ZPSF) энергетикалық үлесін ескере отырып, $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m$ фазасы энергетикалық тұрғыдан тиімді болды, бұл авторлардың пікірінше, көлемді материалды кванттық эффекттермен тұрақтандырудың өте сирек жағдайы. Алайда, жақында жүргізілген эксперименттік зерттеу $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ қалыпты жағдайда тұрақты фаза, ал баррингерит жоғары температуралы модификация екенін көрсетті. Біздің DFT есептеулеріміз осы зерттеуге сәйкес келеді және $\text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ 0 ГПа-да тұрақты модификация екенін растайды. Бұл факт жалпы Fe–P жүйесін зерттеу үшін өте маңызды. Бұл жүйені зерттеу кезінде Хаббард параметрін қолдануға және нөлдік спиндік ауытқуларды есепке алудың қажеті жоқ екенін көрсетеді. Zhao және т. б. [1, б. 15991] Fe–P жүйесін зерттеу үшін Хаббард параметрі $\text{Fe}_2\text{P}-P-62m \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}-Pnma-I$ фазалық ауысуы 8 ГПа кезінде болатындай етіп таңдалған. Бұл эксперименттік деректермен сәйкессіздіктерге қызмет етті. Мысалы, $\text{KOT} \rightarrow \text{GPU-fe}$ фазалық ауысуының есептелген қысымы эксперименттік мәннен 10 есе асады. Сондай-ақ, жұмыста ең Fe-байытылған фосфид Fe_4P екендігі көрсетілген, ол авторлар 0 ГПа-дан кем дегенде 400 ГПа-ға дейін тұрақты болуы керек деп есептейді. Экспериментте Fe_4P мүлдем байқалмайды, ал ең Fe-фосфидпен байытылған Fe_3P [57, б.55] (4.11-сурет). Айта кету керек, біздің есептеулерімізде Fe_4P эксперименттік деректерге сәйкес келетін тұрақтылық өрісі жоқ.



4.11-сурет - 6 ГПа-да Fe-Fe₂P жүйесіндегі фазалық қатынастар

Ескерту - L әрпі балқу фазасын көрсетеді

Fe₃P жоғары қысымды фазасын табуға арналған эксперименттік зерттеулерде кейбір сәйкессіздіктер бар. Келесі жұмыста [54, б.377] Fe₃P-I-4-тен жаңа фазаға ауысу 17-30 ГПа қысым диапазонында жүреді. Жаңа фаза атмосфералық қысымға дейін қатаймайды және декомпрессия кезінде Fe₃P-I-4 құрылымына энантиоморфты ауысу байқалады. Жаңа кезеңнің болуы кейінірек GU және т. б. эксперименттерде расталды [55, б.298]. Аталған жұмыста [55, б. 299] ауысу 64 ГПа және 1650 К температураға тең жоғары қысымда байқалды. Алайда, Fe₃P-I-4 құрылымының шыңдарынан басқа, 30 ГПа және 1650 К-де ұзақ әсер ететін арнайы экспериментте рентгенограммада жаңа шыңдар байқалғанын атап өткен жөн. Авторлар жаңа шыңдар Fe₂P + Fe ассоциациясына сәйкес келеді деп болжады. Алайда, жаңа шыңдардың аздығына байланысты фазалық сәйкестендіру екіұшты болды және бұл жаңа шыңдардың жаңа Fe₃P фазасына сәйкестігін жоққа шығаруға болмайды. Бұл интерпретация Fe₃P үшін есептеулерімізге сәйкес келеді. Біздің деректеріміз бойынша Fe₃P-I-4-тен Fe₃P-Стст-ге көшу 30 ГПа кезінде орын алады. Бұл жағдайда Gu эксперименттерінде байқалған жаңа фаза және т. б. [55, б. 300], Fe₃P-Стст сәйкес келеді. Келесі жұмыстағы [56] авторлардың есептеулері бойынша жоғары қысымда Fe₃P 40 ГПа дейін термодинамикалық тұрақтылықты көрсетті, ал біздің зерттеуімізде Fe₃P 65 ГПа дейін тұрақты келеді және одан жоғары қысымда

тұрақсыз болады. Бұл өз кезегінде, біздің есептеулеріңіздің дәлдігі мен сенімділігінің маңызды дәлелі болып табылатынын көрсетеді.

In situ негізінде Nakajima рентгендік дифракция эксперименттері және т.б. [52, б. 1753] 42 ГПа-дан жоғары Co_2Si (Fe_2P - $Pnma$ -II) құрылымына аллабогданит құрылымынан (анти- PbCl_2 құрылымдық түрі) Fe_2P үшін жаңа фазалық ауысуды тапты. Эксперименттегі Fe_2P - $Pnma$ -II тұрақтылығы кем дегенде 83 ГПа-ға дейін байқалды және ол Жердің ішкі ядросының қысымындағы тұрақты фаза деп есептелді. Біздің есептеулерімізге сәйкес, Fe_2P - $Pnma$ -I $\rightarrow$ Fe_2P - $Pnma$ -II ауысуы 45 ГПа-да жүреді, ал Fe_2P - $Pnma$ -II құрылымы 400 ГПа-ға дейін тұрақты. Көріп отырғаныңыздай, біз алған нәтиже эксперименттік деректерге жақсы сәйкес келеді және ішкі ядро қысымындағы Fe_2P - $Pnma$ -II тұрақтылығы туралы болжамды растайды. Айта кету керек, анти- PbCl_2 және Co_2Si құрылымдық түрлерінің ұқсастығына байланысты әдеби деректерде аздап шатасулар бар. Аллабогданиттің құрылымы PbCl_2 -ге қарсы құрылымдық типке жатқызылды және сонымен бірге оның изоструктуралық Co_2Si екендігі айтылады (мысалы, [41, б.1248]). Алайда, жоғарыда көрсетілгендей, бұл екі түрлі құрылым.

Осылайша, біз өз нәтижелеріміз эксперименттік деректерге қайшы келмейтінін және ішкі ядро қысымында темірмен байытылған ең тұрақты фосфид Fe_2P - $Pnma$ -II екенін көрсеттік.

5 Ni-P ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

5.1 Есептеу мәліметтері

Электрондық құрылымды есептеу VASP бағдарламалық пакетіндегі тығыздық функционалының теориясы шеңберінде жүргізілді. Айырбастау-корреляциялық өзара әрекеттесу жалпыланған градиенттің жуықтауында Пурдю-Берк-Эрнцерхоф (PBE) функционалы ретінде қарастырылды. Барлық есептеулер спин-поляризацияны ескере отырып жүргізілді.

USPEX бағдарламасымен кристалдық құрылымдарды тиімдірек іздеу үшін есептеулер екі кезеңге бөлінді. Бірінші кезеңде тұрақты аралық стехиометрия іздестірілді, нәтижесінде термодинамикалық дөңес қабықшалар пайда болды. Екінші кезеңде дөңес қабықта көрсетілген әрбір бекітілген стехиометрия үшін іздеу жүргізілді.

Кристалдық құрылымдарды іздеу 0, 100, 200, 300 және 400 ГПа-да жүргізілді, ұяшықтағы атомдардың максималды саны 32-ге тең, айнымалы құрамды есептеген жағдайда және тіркелген құрамды есептеген жағдайда ұяшықтағы 1-4 формула бірлігі. Бірінші генерацияда кездейсоқ түрде 55 құрылым пайда болды. Осы ең аз энтальпиялық құрылымдардың 60% – ы оңтайландырудан кейін таңдалды, содан кейін келесі генерацияны құру үшін пайдаланылды (барлық келесі генерация құрылымдарының 35% – ы сабақтастық схемасы бойынша, 20% – ы атомдық мутация схемасы бойынша, 10% – ы торлы пермутация схемасы бойынша және 35% – ы кездейсоқ).

Кристалдық құрылымдарды іздеудің барлық есептеулерінде оңтайландыру конъюгацияланған градиент алгоритмін қолдана отырып, тығыздық функционалының теориясы аясында жүргізілді. Есептелген параметрлер келесідей болды: жазық толқындарды кесу энергиясы - 400 эВ; Монкхорст-Пактың k -нүктелік торының тығыздығы – $0,5 \text{ \AA}^{-1}$; электронды бұлыңғырлық – Метфессель–Пакстон схемасы бойынша; тегістеу параметрі $\sigma = 0,2 \text{ эВ}$. Әрі қарай, ең тиімді энергетикалық құрылымдар әртүрлі қысымдарда жоғары дәлдікпен оңтайландырылды, атап айтқанда кесу энергиясы 600 эВ дейін, k -нүктелерінің тығыздығы $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ және $\sigma = 0,1 \text{ эВ}$ тегістеу параметрі.

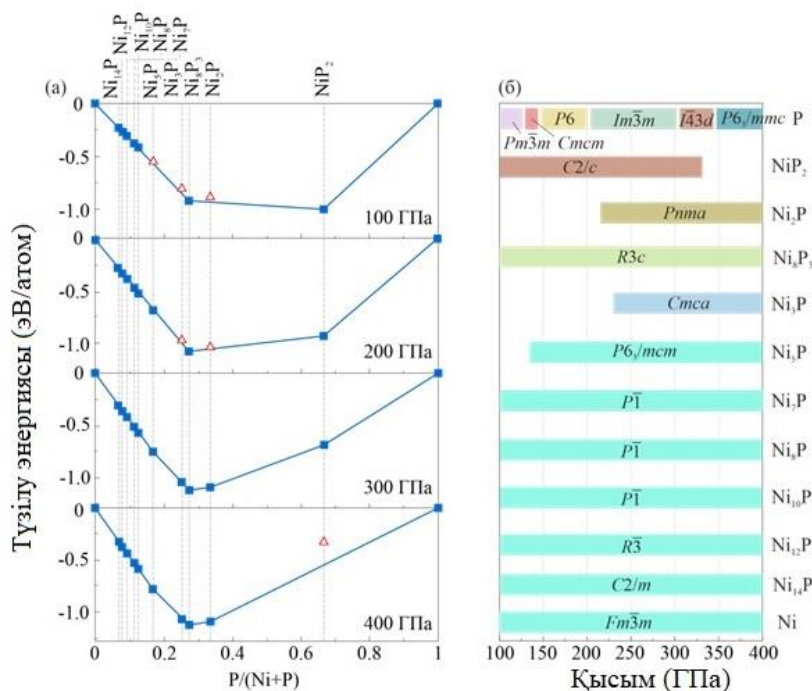
Динамикалық тұрақтылықты бағалау үшін фонондық дисперсиялық қисықтар есептелді. Бұл есептеулер PHONOPY

бағдарламасының көмегімен жүргізілді. Бұл есептеулердегі жазық толқындарды кесу энергиясы 800 эВ дейін өсті. Күш константалары суперклеткалар әдісі мен ақырғы сдсу әдісі арқылы есептелді. Қарастырылып отырған барлық құрылымдар үшін $2 \times 2 \times 2$ суперклеткалар қолданылды.

5.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу

Қарастырылып отырған қысым диапазонында никель бірінші ретті фазалық ауысулардан өтпейді, ал тұрақты модификация ретінде бет центрленген текше құрылымы анықталды. Бұл нәтиже эксперименттік мәліметтерге сәйкес келеді [172]. Фосфор, 4.1-тарауда көрсетілгендей, бірқатар фазалық ауысулардан өтеді (4.2-сурет).

Бастапқы Ni және P-ге қатысты түзілу энтальпиясын бағалау үшін болжамды және бұрыннан белгілі құрылымдар қолданылды. 5.1-суретте никель фосфидтерінің табылған құрылымдарына сәйкес салынған дөңес қабықшалар көрсетілген. Қарастырылып отырған қысым диапазонында бірқатар тұрақты қосылыстар табылды.

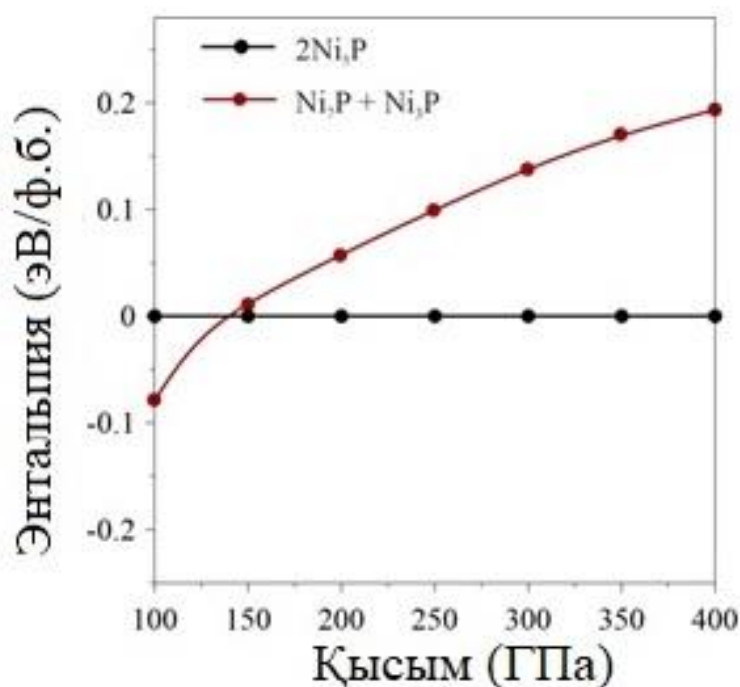


а – әр түрлі қысымдағы Ni–P жүйесінің дөңес қабықшалары; б - есептелген фазалық диаграмма құрамы-қысым

5.1-сурет - Ni-P жүйесіндегі фазалық тұрақтылық диаграммалары

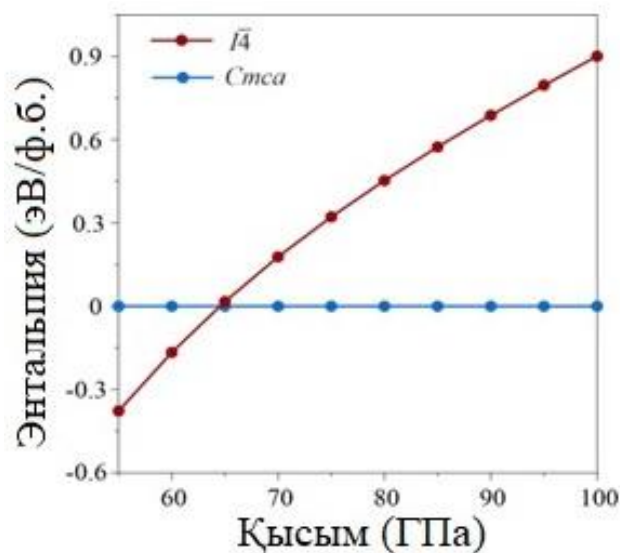
Ескерту - тұрақты құрылымдар толтырылған Көк квадраттармен, метастабильді құрылымдар бос қызыл үшбұрыштармен белгіленеді

Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P , Ni_8P , Ni_7P және Ni_8P_3 никель фосфидтері 100-400 ГПа қысым диапазонында тұрақты және фазалық ауысулардан өтпейді [173]. Ni_5P жоғарыда аталған фосфидтер сияқты фазалық ауысуларға ие емес [174-176]. 100 ГПа кезінде Ni_5P метастабильді фаза болып табылады ($\Delta H = 35$ мэВ/атом). Берілген фосфидтің $\text{Ni}_7\text{P} + \text{Ni}_3\text{P}$ изохимиялық қоспасына қатысты тұрақтылық өрісі 142 ГПа қысымнан басталып, 400 ГПа дейін сақталады (5.2-сурет).



5.2-сурет - Ni_7P және Ni_3P ыдырау реакциясына қатысты Ni_5P энтальпиясының тәуелділігі

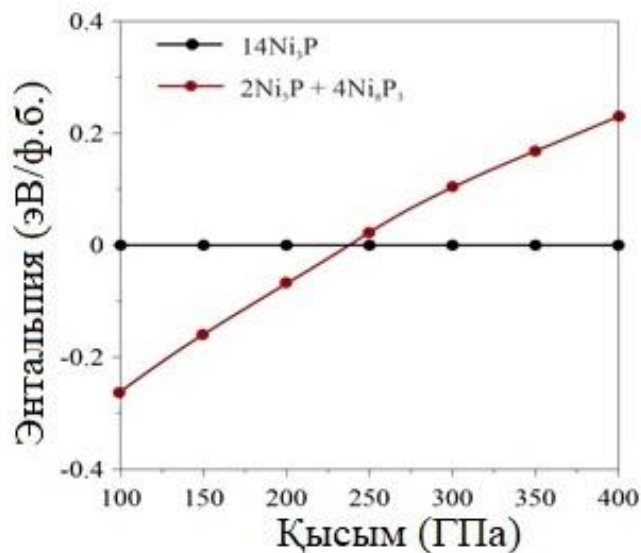
Ni_3P жағдайында, 100 ГПа кезінде атмосфералық қысымда тұрақты болатын шрейберзит (*I-4*) құрылымы *стса* симметриясымен сипатталатын жаңа табылған құрылымнан жоғары энтальпияға ие [177]. Ni_3P -*I-4* құрылымынан Ni_3P -*Стса*-ға ауысу 64 ГПа қысыммен жүреді (5.3-сурет).



5.3-сурет - энтальпияның Ni_3P модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер Ni_3P - $Cmc2$ энтальпиясына қатысты бейнеленген

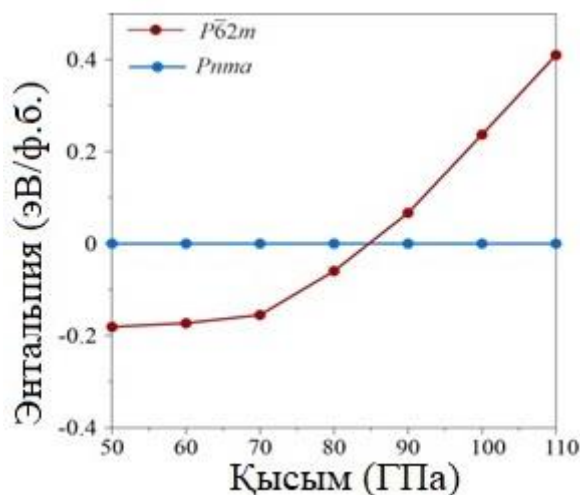
Айта кету керек, 100 ГПа қысымда Ni_3P - $Cmc2$ метастабильді фаза болып табылады. Ni_3P - $Cmc2$ мұнда $Ni_5P + Ni_8P_3$ изохимиялық қоспасына қатысты 230 ГПа-дан жоғары тұрақтандырылған (5.4-сурет).



5.4-сурет - $Ni_5P + Ni_8P_3$ ыдырауына қатысты Ni_3P энтальпиясының тәуелділігі

100-400 ГПа қысым диапазонында Ni_2P $R\bar{3}m$ симметриясымен сипатталатын құрылым ретінде ұсынылған. Төмен қысымда тұрақты трансйорданит құрылымы ($P-62m$) екені белгілі [60, p.580]. 50 ГПа

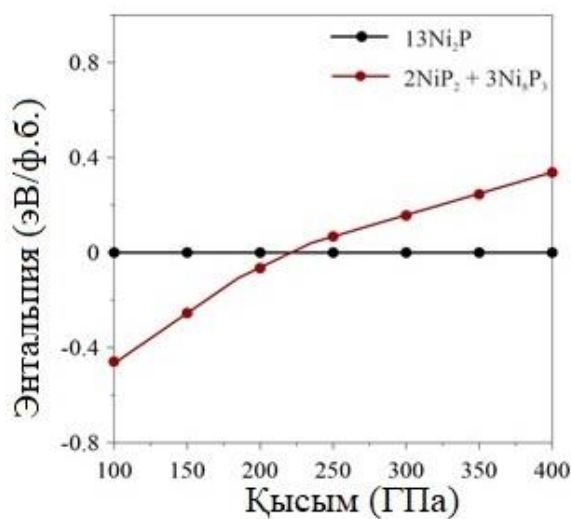
дейінгі қысымда жүргізілген эксперименттік және теориялық зерттеулер құрылымдық фазалық ауысудың бар екенін көрсетпеді [69, б.3201]. Біздің есептеулерімізге сәйкес, Ni_2P - $P\bar{6}2m$ 85 ГПа-дан жоғары қысымда табылған Ni_2P - $Pnma$ фазасына өтеді (5.5-сурет), бұл эксперименттік деректерге қайшы келмейді.



5.5-сурет - энthalпияның Ni_2P модификациясының қысымына тәуелділігі

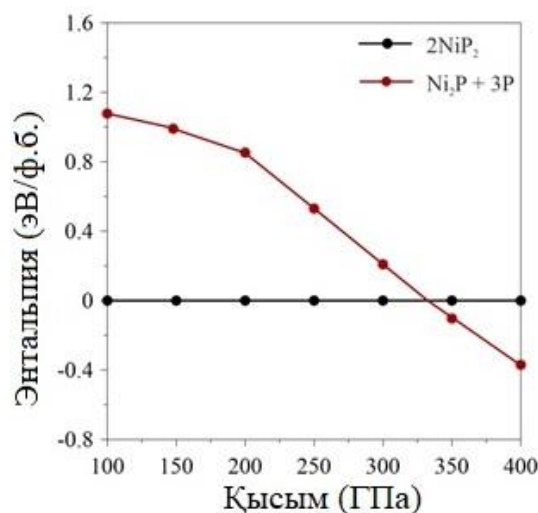
Ескерту-тәуелділіктер Ni_2P - $Pnma$ энthalпиясына қатысты бейнеленген

223 ГПа дейінгі қысымда Ni_2P - $Pnma$ фазасы $13\text{Ni}_2\text{P} = 3\text{Ni}_8\text{P}_3 + 2\text{NiP}_2$ ыдырау реакциясына қатысты метастабильді болып табылады. Осы қысымнан жоғары және 400 ГПа дейін бұл фаза термодинамикалық тұрақты (5.6-сурет).



5.6-сурет - NiP_2 және Ni_8P_3 ыдырауына қатысты Ni_2P энthalпиясының тәуелділігі

Тұрақты құрылымдарды іздеу барысында NiP_2 қосылымы үшін жаңа құрылымдар анықталған жоқ. Эксперименталды түрде алынған $\text{NiP}_2\text{-C2/c}$ моноклиндік құрылымы 330 ГПа дейін жоғары қысымда тұрақты болып қалады. Осы қысымнан жоғары $\text{NiP}_2\text{-C2/c}$ ары қарай $\text{Ni}_2\text{P-Pnma}$ және $\text{P-P6}_3/\text{mmc}$ бөлінеді (5.7-сурет).



Сурет. 5.7 - Ni_2P и P ыдырауына қатысты NiP_2 энтальпиясының тәуелділігі

Жүргізілген зерттеулер негізінде, Ni-P жүйесіндегі құрылымдардың энтальпияның модификация қысымына тәуелділігі графиктері салынды.

5.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы

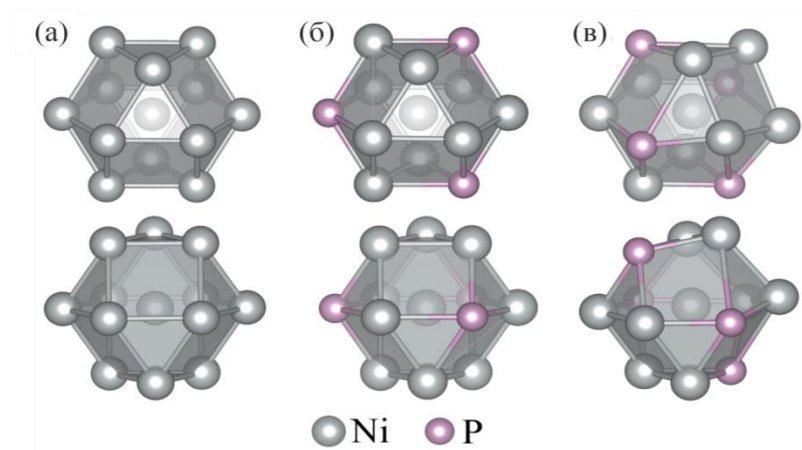
Жаңа фазалардың құрылымдық деректері 5.1-кестеде келтірілген және 5.8, 5.9-суреттерде көрсетілген. Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P , Ni_8P , Ni_7P и Ni_5P құрылымдары атомдардың үш қабатты қаптамасымен сипатталады (бет центрленген текше құрылымы). Таза никельдің құрылымы атомдардың үш қабатты тығыз қаптамасымен де сипатталады. Сондықтан бұл құрылымдарды никель құрылымы ретінде елестетуге болады, онда атомдардың бір бөлігі әртүрлі концентрациядағы фосфор атомдарымен ауыстырылады. Жоғарыда аталған қосылыстардағы Ni-Ni және Ni-P арақашықтықтары 100 ГПа кезінде 2,25–2,29 Å диапазонында өзгереді. Салыстыру үшін таза Ni құрылымындағы Ni-Ni арақашықтықтары 2,27 Å құрайды. Тиісінше, Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P , Ni_8P , Ni_7P және Ni_5P құрылымдарындағы Ni және P атомдарының координациялық саны он екіге, ал координациялық полиэдр кубоктаэдрге тең болады (5.8 – сурет). Ni_3P құрылымын атомдардың үш қабатты тығыз қаптамасы ретінде де сипаттауға

болады. Алайда, бұл құрылым айтарлықтай деформацияланған. Ni-P арақашықтықтары 2,25 Å, ал Ni-Ni арақашықтықтары 2,25-2,35 Å диапазонында өзгереді. Координациялық сан да он екіге тең, ал координациялық полиэдр-бұрмаланған кубоктаэдр (5.9-сурет).

5.1-кесте – Ni–P жүйесіндегі болжамды фазалардың құрылымдық деректері

Байланыс	P (ГПа)	Кеңістік тобы	Тор параметрі (Å, град.)			Салыстырмалы координаттар			
						атом	x	y	z
1	2	3	4			5	6	7	8
Ni ₁₄ P	400	C2/m (#12)	$a=7.538$	$b=6.816$	$c=5.567$	Ni	0	0.169	0
			$\alpha=90.00$	$\beta=119.70$	$\gamma=90.00$	Ni	0.0985	0	0.397
						Ni	0.3007	0	0.1984
						Ni	0.7028	0.3347	0.8002
						Ni	0.5989	0.1659	0.3981
						P	0	0.5	0
Ni ₁₂ P	400	$R\bar{3}$ (#148)	$a=8.032$	$b=8.032$	$c=5.261$	Ni	0.539	0.3842	0.0013
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=120.00$	Ni	0.0285	0.4087	0.3315
						P	0	0	0
Ni ₁₀ P	300	$P\bar{1}$ (#2)	$a=3.332$	$b=3.932$	$c=5.079$	Ni	0.045	0.4101	0.1803
			$\alpha=107.5$	$\beta=83.00$	$\gamma=97.20$	Ni	0.5902	0.3191	0.3592
						Ni	0.1372	0.2285	0.5468
						Ni	0.2267	0.0494	-0.091
						Ni	0.6776	0.1381	0.7281
						P	0.5	0.5	0

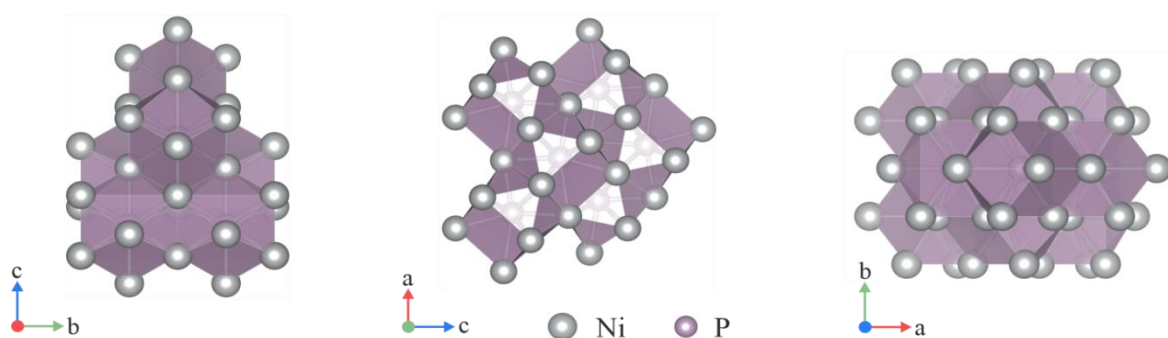
Ni ₈ P	200	$P\bar{1}$ (#2)	$a=3.9$ 27	$b=3.93$ 4	$c=5.07$ 1	Ni	0.2215	0.1105	0.560 8
			$\alpha=75.$ 00	$\beta=82.5$ 7	$\gamma=80.6$ 0	Ni	0.6709	0.3331	0.667 4
						Ni	0.444	0.2185	0.110 9
						Ni	0.1112	0.5565	0.780 5
						P	0	0	0
Ni ₇ P	100	$P\bar{1}$ (#2)	$a=3.7$ 55	$b=3.77$ 7	$c=4.39$ 3	Ni	0.50 2	3E-4	0.247 7
			$\alpha=73.$ 00	$\beta=90.0$ 0	$\gamma=79.8$ 0	Ni	0	0	0.5
						Ni	0.7539	0.4984	0.124 4
						Ni	0.249	0.5069	0.371 3
						P	0	0	0
Ni ₅ P	200	$P6_3/m$ cm (#193)	$a=3.9$ 34	$b=3.93$ 4	$c=7.37$ 2	Ni	0.33 33	0.66 67	0
			$\alpha=90.$ 00	$\beta=90.0$ 0	$\gamma=120.$ 00	Ni	0.67 1	0	0.25
						P	0	0	0
Ni ₃ P	100	$Cmca$ (#64)	$a=13.1$ 67	$b=4.49$ 0	$c=4.48$ 5	Ni	0.3814	0	0
			$\alpha=90.$ 00	$\beta=90.0$ 0	$\gamma=90.0$ 0	Ni	0	0.1818	0.818
						Ni	0.25	0.7473	0.25
						P	0.1365	0	0
Ni ₂ P	100	$Pnma$ (#62)	$a=4.30$ 69	$b=3.30$ 8	$c=6.24$ 5	Ni	0.453 7	0.25	0.789
			$\alpha=90.$ 00	$\beta=90.0$ 0	$\gamma=90.0$ 0	Ni	0.82 6	0.25	0.058 9
						P	0.802 1	0.25	0.387



а – Ni; б – $\text{Ni}_{14}\text{P}-\text{Ni}_5\text{P}$; в – Ni_3P

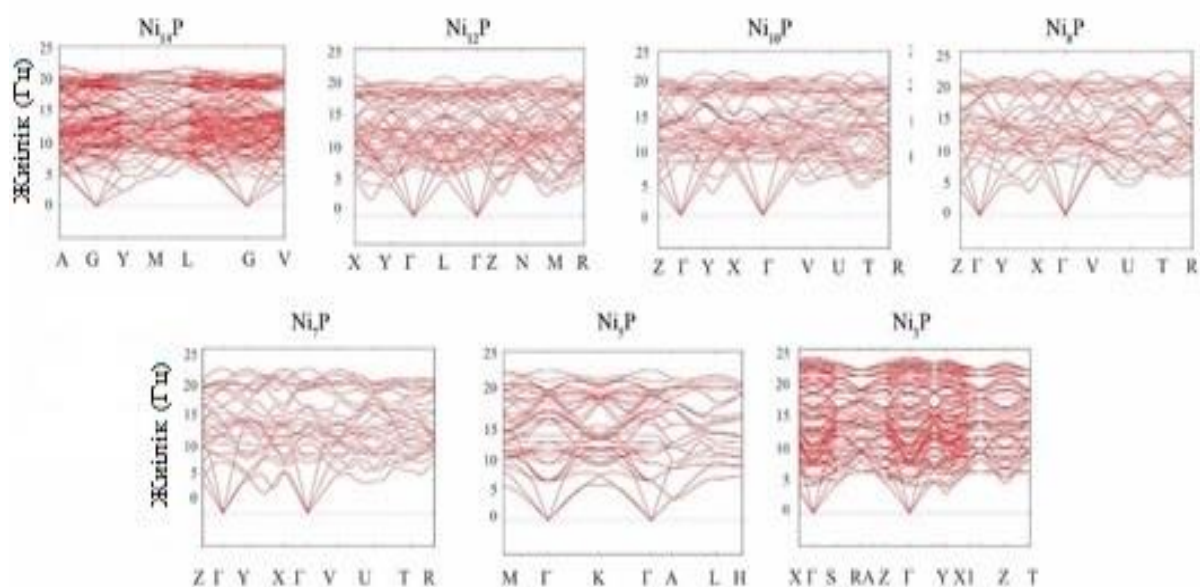
5.8-сурет – Құрылымдардағы координациялық полиэдрлері

Табылған $\text{Ni}_2\text{P}-Pnma$ никель фосфиді Co_2Si типінің құрылымымен сипатталады. Құрылымда никель атомдары екі тең емес позицияға ие. Екі позицияда да Ni атомдары бес P атомымен қоршалған. Ол он Ni атомымен қоршалған, PNi_{10} -екі қақпақты текшелерді құрайды, олар шеттер мен беттер бойымен өзара байланысты (5.9-сурет).



5.9-сурет - $\text{Ni}_2\text{P}-Pnma$ құрылымы

Барлық болжамды құрылымдар динамикалық тұрақты. Бұған біз есептеген фонондардың дисперсиялық қисықтары (5.10-сурет) дәлел бола алады, олар тек нақты жиіліктерге ие, бұл осы құрылымдардың динамикалық тұрақтылығын көрсетеді.

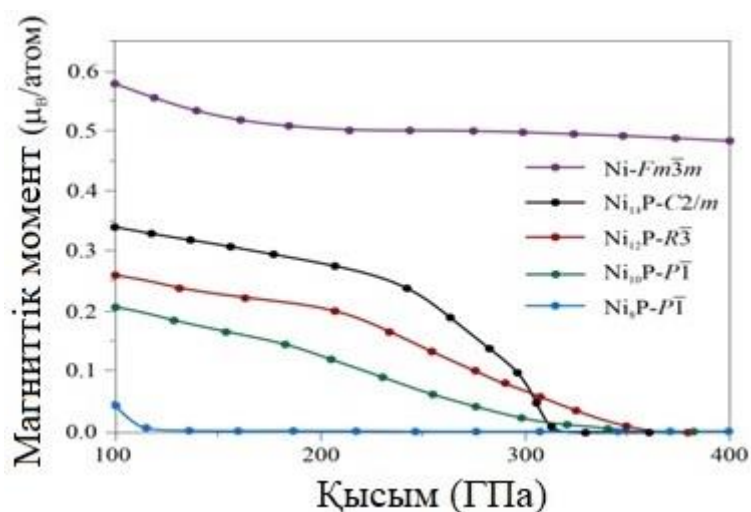


5.10-сурет - болжамды никель фосфидтері фонондарының дисперсиялық қисықтары

Қорыта келе, никель-фосфор жүйесіндегі болжалды фазалардың құрылымдық талдауы мен фонондық дисперсиялық қисықтар алынды.

5.4 Никель фосфидтеріндегі магниттік момент

Спин-поляризацияланған есептеулер 5.11-суретте көрсетілгендей Ni_{14}P -ден Ni_8P -ге дейінгі никель мөлшері салыстырмалы түрде жоғары құрылымдарда магниттік моменттің болуын көрсетеді. Барлық басқа жағдайларда магниттік тәртіп жоқ. Никель атомындағы магниттік момент құрылымдағы фосфордың жоғарылауымен азаяды. Қысымның жоғарылауымен магниттік момент пен магниттік реттілік сәйкесінше Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P және Ni_8P үшін 315, 360, 350 және 115 ГПа қысымда толығымен жоғалады. Қарастырылған фосфидтерден айырмашылығы, таза никельдегі магниттік моменттің мөлшері сыртқы қысымға әлсіз тәуелді. Қысымның 100-ден 200 ГПа-ға дейін жоғарылауымен никель атомындағы магниттік момент 0,58 μ_B -ден 0,5 μ_B -ге дейін төмендейді, содан кейін іс жүзінде өзгеріссіз қалады.



5.11-сурет - никель атомындағы магниттік моменттің Ni–P жүйесінің болжамды құрылымдары үшін қысымға тәуелділігі

Ескерту - салыстыру үшін магниттік моменттің таза никель үшін қысымға тәуелділігі келтірілген

Никель-фосфор жүйесіндегі құрылымдардың магниттік моментке әсері талқыланып, никель атомындағы магниттік моменттің қысымға тәуелділігі әзірленді.

5.5 Қолда бар деректермен салыстыру

Келесі авторлардың жұмысында [178] жоғары қысымда Ni, Pd, Rh және Ir кристалдарының қасиеттерінің алғашқы принциптерінен кешенді зерттеу нәтижелері келтірілген. Авторлар серпімді тұрақтыларды, фонон спектрлерін, салыстырмалы құрылымдық тұрақтылықты және фазалық диаграммаларды есептеді. Нәтижесінде никель фазалық ауысудан өтпейді, бұл біздің есептеулерімізбен сәйкес келеді.

Атмосфералық қысымдағы Ni–P қосылыстарының фазалық тұрақтылық тенденциясы келесідей ұсынылған $\text{Ni}_5\text{P}_4 > \text{Ni}_2\text{P} > \text{Ni}_{12}\text{P}_5 > \text{NiP} > \text{Ni}_8\text{P}_3 > \text{Ni}_3\text{P} > \text{NiP}_2 > \text{NiP}_3$ [179]. Қысымның жоғарылауымен бұл реттілік өзгереді. Ішкі ядро қысымында төмен фосфорлы құрылымдар келесідей реттеледі: $\text{Ni}_8\text{P}_3 < \text{Ni}_3\text{P} < \text{Ni}_2\text{P} < \text{Ni}_5\text{P} < \text{Ni}_7\text{P} < \text{Ni}_8\text{P} < \text{Ni}_{10}\text{P} < \text{Ni}_{12}\text{P} < \text{Ni}_{14}\text{P}$. Эксперименталды түрде белгілі никель фосфидтерінің арасында Ni_8P_3 , Ni_{12}P_5 , Ni_5P_4 , Ni_2P , NiP_2 және NiP_3 , жоғары қысымда тек тұрақты Ni_8P_3 и NiP_2 .

Жоғарыда көрсетілгендей, Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P , Ni_8P , Ni_7P , Ni_5P және Ni_3P құрылымдары Бет центрленген текше қаптамасымен

сипатталады, Ni атомдары ішінара P атомдарымен ауыстырылады. Осылайша, ұсынылған құрылымдарды «реттелген» (модельдік) қатты ерітінділер қатары ретінде қарастыруға болады (Ni, P). D-металл мен жеңіл элемент арасындағы изоморфизмнің бұл түрі атмосфералық қысымда типтік емес. Күкірт сияқты типтік бейметалдар болып табылатын элементтер металл қасиеттеріне ие болатын жоғары қысымда [180] бұл изоморфизм кең таралады [181,182]. Мысал ретінде темірді күкіртпен, кремниймен және көміртегімен алтыбұрышты тығыз оралған және көлемді-орталықтандырылған текше құрылымдарында изоморфты алмастыруды келтіруге болады [183]. Модельдік қатты ерітінді құрылымдарындағы фосфор атомдары кластерленбестен немесе топ түзілмей құрылым бойынша біркелкі бөлінеді.

Айта кету керек, құрамында фосфор мөлшері ~ 15 мас.%-дан (25 мол.%) жоғары құрылымдар, яғни Ni_2P , Ni_3P және NiP_2 , бет центрленген текше қаптамасымен сипатталмайды. Сонымен, алынған нәтижелер бойынша Жер ядросының қысымдарында торлы деформациясыз никель құрылымында 9,5 масс.% фосфор ерітілуі мүмкін, ал қатты Ni фосфордың ерігіштік шегі ~ 15 мас.% болады деп болжауға болады.

Fe және Ni ұқсас химиялық сипаттамаларға ие болғанымен, Fe-P жүйесінде темірді изоморфты алмастыратын құрылымдар табылған жоқ. Бұл құбылыс темірдегі фосфордың ерігіштігі никельге қарағанда әлдеқайда төмен және атмосфералық қысым кезінде шамамен 2.6 салмақ.% [44, б. 708] және 23 ГПа қысымда 4 салмақ.% құрайды [45, б.13201]. Fe-P жүйесінде сәйкес қосылыстарды іздеу $Fe_{14}P$ -ге қарағанда фосфордың төмен концентрациясында жүргізілуі керек. Бұл шектеу модельдеу үшін жеткілікті үлкен ұяшық модельдерін қолдануды қажет етеді, бұл есептеу қиындықтарына әкеледі. Осылайша, темірдің ерігіштігімен салыстырғанда никельдегі фосфордың жоғары ерігіштігі P қорытпасындағы (Fe, Ni) ерігіштігі таза Fe-ге қарағанда жоғары болады деп ойлаймыз.

6 Ni-S ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ҚАТЫНАСТАРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

6.1 Есептеу мәліметтері

Электрондық құрылымды есептеу VASP бағдарламалық пакетіндегі тығыздық функционалының теориясы шеңберінде жүргізілді. Айырбастау-корреляциялық өзара әрекеттесу жалпыланған градиенттің жуықтауында Пурдю-Берк-Эрнцерхоф (PBE) функционалы ретінде қарастырылды. Барлық есептеулер спин-поляризацияны ескере отырып жүргізілді.

USPEX бағдарламасымен кристалдық құрылымдарды тиімдірек іздеу үшін есептеулер екі кезеңге бөлінді. Бірінші кезеңде тұрақты аралық стехиометрия іздестірілді, нәтижесінде термодинамикалық дөңес қабықшалар пайда болды. Екінші кезеңде дөңес қабықта көрсетілген әрбір бекітілген стехиометрия үшін іздеу жүргізілді.

Кристалдық құрылымдарды іздеу 0, 100, 200, 300 және 400 ГПа-да жүргізілді, ұяшықтағы атомдардың максималды саны 32-ге тең, айнымалы құрамды есептеген жағдайда және тіркелген құрамды есептеген жағдайда ұяшықтағы 1-4 формула бірлігі. Бірінші генерацияда кездейсоқ түрде 55 құрылым пайда болды. Осы ең аз энтальпиялық құрылымдардың 60% – ы оңтайландырудан кейін таңдалды, содан кейін келесі генерацияны құру үшін пайдаланылды (барлық келесі генерация құрылымдарының 35% – ы сабақтастық схемасы бойынша, 20% – ы атомдық мутация схемасы бойынша, 10% – ы торлы пермутация схемасы бойынша және 35% – ы кездейсоқ).

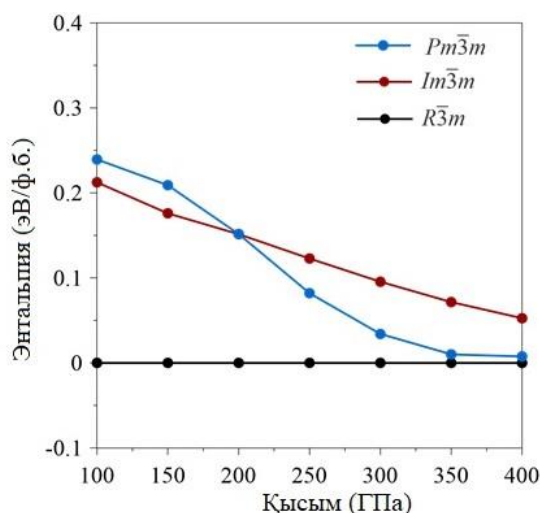
Кристалдық құрылымдарды іздеудің барлық есептеулерінде оңтайландыру конъюгацияланған градиент алгоритмін қолдана отырып, тығыздық функционалының теориясы аясында жүргізілді. Есептелген параметрлер келесідей болды: жазық толқындарды кесу энергиясы - 400 эВ; Монкхорст-Пактың k -нүктелік торының тығыздығы – $0,5 \text{ \AA}^{-1}$; электронды бұлыңғырлық – Метфессель–Пакстон схемасы бойынша; тегістеу параметрі $\sigma = 0,2 \text{ эВ}$. Әрі қарай, ең тиімді энергетикалық құрылымдар әртүрлі қысымдарда жоғары дәлдікпен оңтайландырылды, атап айтқанда кесу энергиясы 600 эВ дейін, k -нүктелерінің тығыздығы $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ және $\sigma = 0,1 \text{ эВ}$ тегістеу параметрі.

Динамикалық тұрақтылықты бағалау үшін фонондық дисперсиялық қисықтар есептелді. Бұл есептеулер PHONOPY

бағдарламасының көмегімен жүргізілді. Бұл есептеулердегі жазық толқындарды кесу энергиясы 800 эВ дейін өсті. Күш константалары суперклеткалар әдісі мен ақырғы сдсу әдісі арқылы есептелді. Қарастырылып отырған барлық құрылымдар үшін $2 \times 2 \times 2$ суперклеткалар қолданылды.

6.2 Тұрақты қосылыстар мен құрылымдарды табу

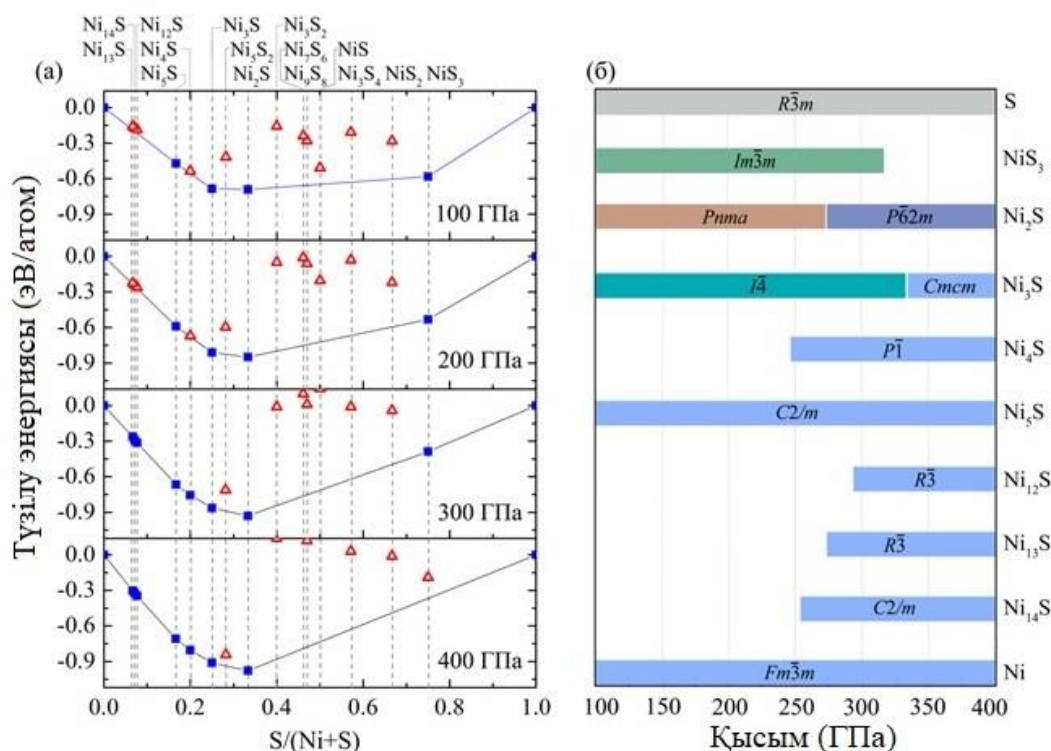
5-бөлімде айтылғандай, біз қарастырып отырған 100-400 ГПа диапазонындағы никель тек бір тұрақты модификацияға ие. Күкірт жағдайында біздің есептеулерімізде барлық қысым диапазонында β -Ро ($R\bar{3}m$) типті құрылым тұрақты болды (6.1-сурет). Бұл нәтиже жұмыстарға сәйкес [184] және [185] жұмысында алынғаннан өзгеше. Жұмыстарға сәйкес [186] 280 ГПа-дан жоғары қысымда [186, б.330] (330 ГПа [180, б. 1600857]) β -Ро типті құрылым қарапайым текше құрылымға ($Pm\bar{3}n$) ауысады. Біз бұл ауысуды есептеулердің дәлдігінің жеткіліксіздігімен [186, р. 1600857] және қолданылған псевдопотенциалмен [180, б. 342] байланыстырамыз. 350 ГПа-дан жоғары қысымда $R\bar{3}m$ және $Pm\bar{3}n$ құрылымдарының энтальпия айырмашылығы 10 мэВ/атомға дейін төмендейді, бұл есептеу дәлдігімен салыстыруға болады (5 мэВ/атом). Бұл айырмашылықты температура әсерінен өтеуге болады. Сондықтан қарапайым текше құрылымның болу мүмкіндігін жоққа шығаруға болмайды.



6.1-сурет - энтальпиялардың күкірттің әртүрлі модификацияларының қысымына тәуелділігі

Ескерту - тәуелділіктер $R\bar{3}m$ модификациясының энтальпиясына қатысты бейнеленген

Ni–S жүйесіндегі аралық құрамдардың салыстырмалы тұрақтылығын бағалау үшін әр түрлі қысымда дөңес қабықшалар салынды (6.2-сурет). Қарапайым Ni және S-ге қатысты түзілу энтальпиясын есептеу үшін болжамды және бұрыннан белгілі құрылымдар қолданылды. Қарастырылып отырған қысым диапазонында бірқатар тұрақты қосылыстар табылды.

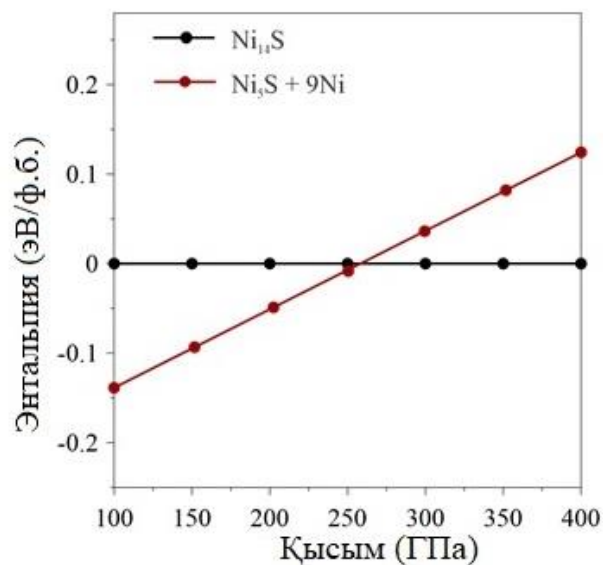


а - әр түрлі қысымдағы Ni–S жүйесінің дөңес қабықшалары; б - есептелген фазалық диаграмма құрамы-қысым

6.2-сурет - Ni-S жүйесіндегі фазалық тұрақтылық диаграммалары

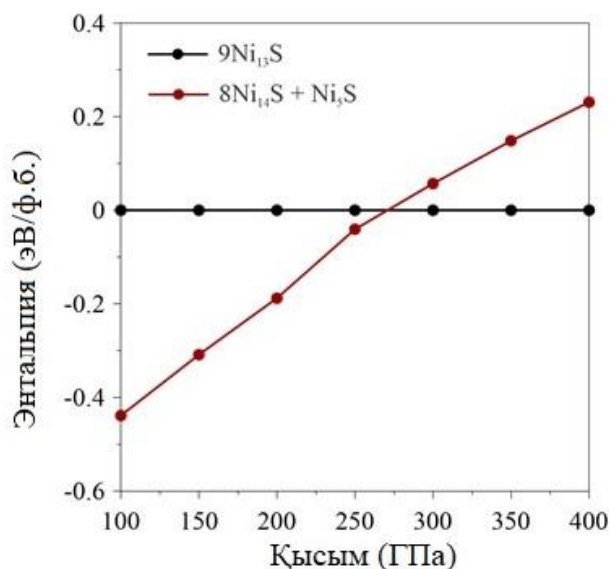
Ескерту - тұрақты құрылымдар толтырылған көк квадраттармен, метастабильді құрылымдар бос қызыл үшбұрыштармен белгіленеді

6.2-суретте көрсетілгендей, 100 және 200 ГПа-дағы тепе-теңдік қосылыстары Ni₅S, Ni₃S, Ni₂S, и NiS₃ [187]. Қысымның жоғарылауымен никельмен байытылған қосылыстар тұрақтанады, Ni₁₄S, Ni₁₃S, Ni₁₂S и Ni₄S [188,189]. Барлық қысым диапазонында Ni₁₄S C2/m симметриясымен сипатталатын бір модификацияға ие. Ni₁₄S-C2/m 255 ГПа-дан жоғары қысымда Ni₅S және 9Ni ыдырау реакциясына қатысты тұрақты болады (6.3-сурет).



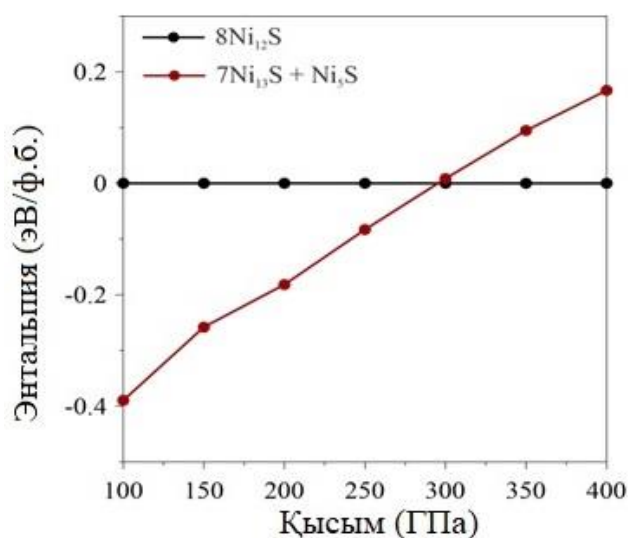
6.3-сурет - Ni_5S және 9Ni ыдырау реакциясына қатысты Ni_{14}S энтальпиясының тәуелділігі

Ni_{13}S сонымен қатар қарастырылып отырған қысым диапазонында фазалық ауысулардан өтпейді және $R\text{-}3$ симметриялы құрылымға ие. Берілген сульфид 274 ГПа қысымынан жоғары $9\text{Ni}_{13}\text{S} = 8\text{Ni}_{14}\text{S} + \text{Ni}_5\text{S}$ ыдырау реакциясына қатысты тұрақты (6.4-сурет).



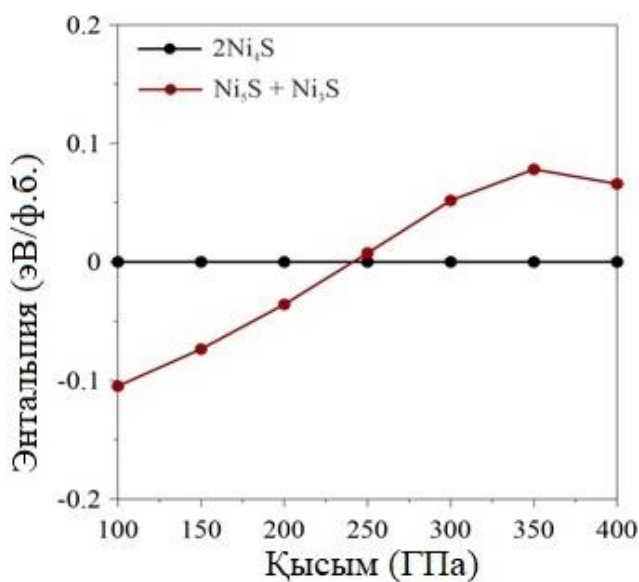
6.4-сурет - $8\text{Ni}_{14}\text{S}$ және Ni_5S ыдырау реакциясына қатысты Ni_{13}S энтальпиясының тәуелділігі

Ni_{12}S $R\text{-}3$ құрылымына ие және 296 ГПа-дан жоғары $8\text{Ni}_{12}\text{S} = 7\text{Ni}_{13}\text{S} + \text{Ni}_5\text{S}$ реакциясына қатысты энергетикалық тиімді болады (6.5-сурет).

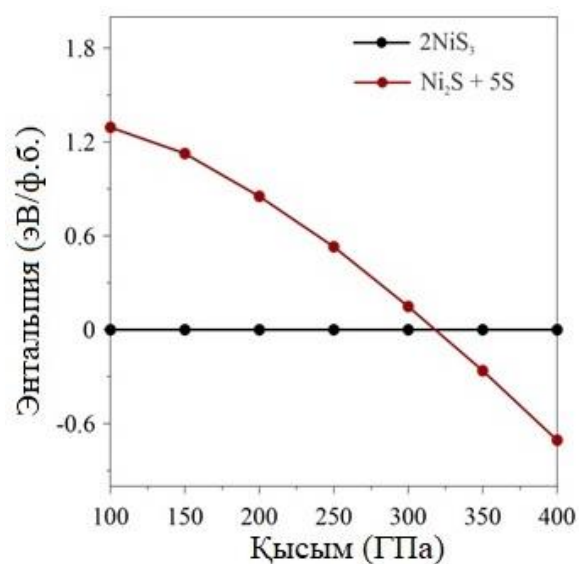


6.5-сурет - Ni₁₃S және Ni₅S ыдырау реакциясына қатысты Ni₁₂S энтальпиясының тәуелділігі

Ni₄S 243 ГПа-дан жоғары $2\text{Ni}_4\text{S} = \text{Ni}_5\text{S} + \text{Ni}_3\text{S}$ реакциясына қатысты тұрақтанады және *P-1* құрылымына ие (6.6-сурет). Қысымның жоғарылауымен NiS₃ 318 ГПа-дан жоғары тұрақсыз болып, Ni₂S және S-ге ыдырайды (6.7-сурет). Ni₅S, Ni₃S және Ni₂S 100-400 ГПа қысым диапазонында тұрақты. Осылайша, 400 ГПа-да келесі қосылыстар тұрақты: Ni₁₄S, Ni₁₃S, Ni₁₂S, Ni₅S, Ni₄S, Ni₃S, және Ni₂S.

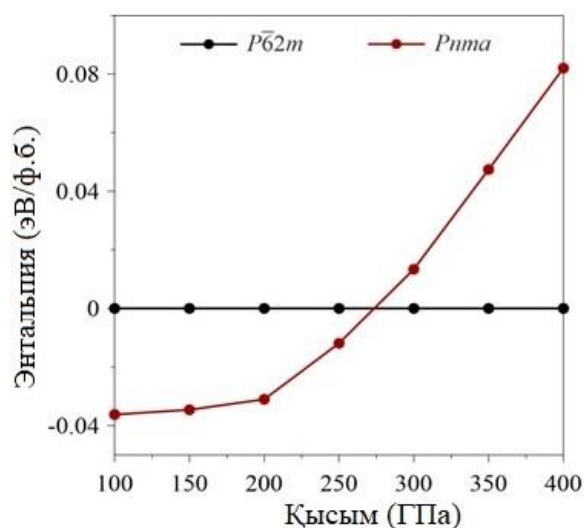


6.6-сурет - Ni₄S энтальпиясының Ni₅S және Ni₃S реакцияға тәуелділігі
Ni₅S және Ni₃S-тегі ыдырау



6.7-сурет - NiS₃ энтальпиясының Ni₂S және S ыдырау реакциясына тәуелділігі

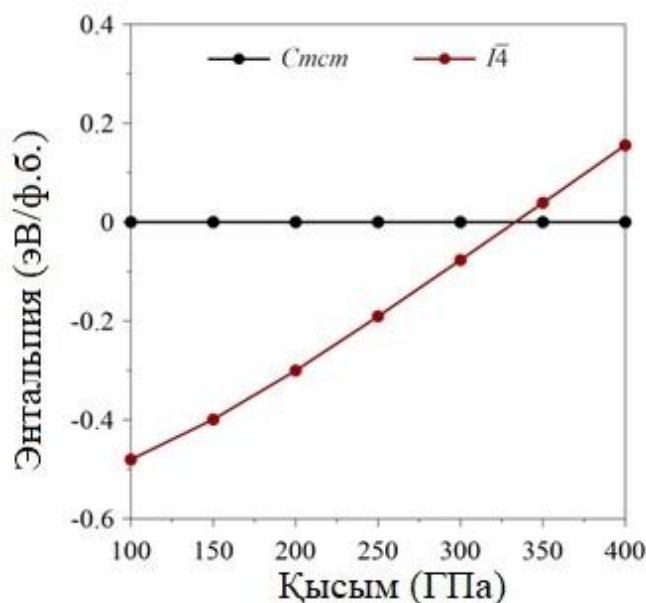
Қарастырылып отырған қысым диапазонында Ni₅S бір *C2/m* модификациясына ие, ал Ni₂S және Ni₃S бір фазалық ауысудан өтеді. Ni₂S үшін *Pnma* симметриялы фазасы кем дегенде 100 ГПа-дан жоғары тұрақты. 272 ГПа кезінде Ni₂S-*Pnma* *P-62m* симметриясымен фазаға өтеді (6.8-сурет).



6.8-сурет - энтальпияның Ni₂S модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер Ni₂S-*P-62m* энтальпиясына қатысты бейнеленген

Ni_3S үшін $I-4$ симметриялы фаза кем дегенде 100-ден 330 ГПа-ға дейін тұрақты және осы қысымнан жоғары $Cmcm$ симметриялы фазаға өтеді (6.9-сурет).



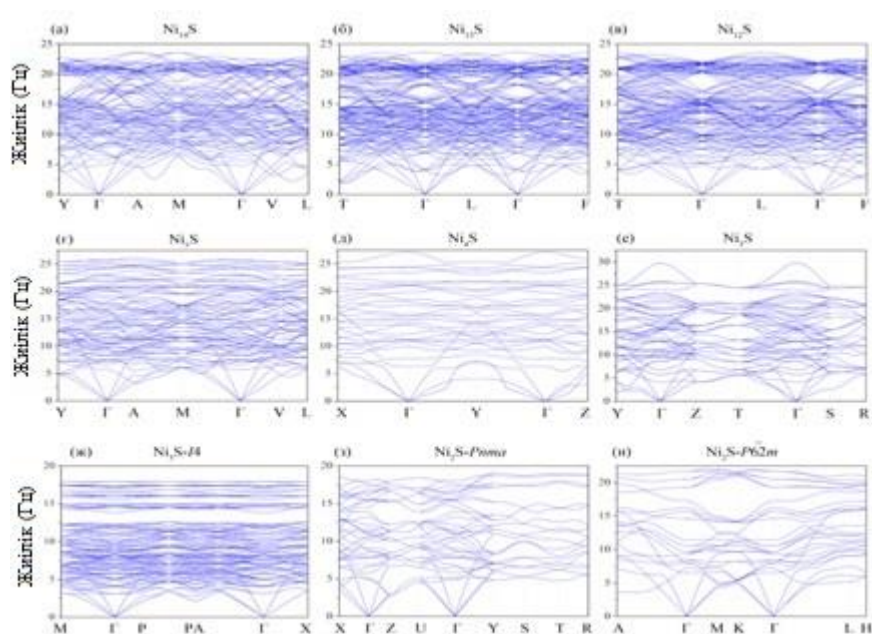
6.9-сурет - Энтальпиялардың Ni_3S модификациясының қысымына тәуелділігі

Ескерту - барлық тәуелділіктер $\text{Ni}_3\text{S}-Cmcm$ энтальпиясына қатысты бейнеленген

Болжалды құрылымдардан басқа, біз атмосфералық қысымда эксперименталды түрде синтезделген Ni_3S_2 , Ni_7S_6 , Ni_9S_8 , NiS , Ni_3S_4 және NiS_2 құрылымдарын қарастырдық. NiS үшін α - және β - NiS екі белгілі құрылым зерттелді. Біздің есептеулерімізге сәйкес, 100-400 ГПа қысым диапазонында α фазасы β фазасымен салыстырғанда энергетикалық жағынан тиімдірек. Алайда, α - NiS және барлық басқа эксперименталды түрде белгілі қосылыстар қарастырылып отырған қысым диапазонында термодинамикалық тұрақсыз.

6.3 Болжалды фазалардың құрылымдық талдауы

Жаңа болжамды фазалардың құрылымдық деректері 6.1-кестеде келтірілген. Барлық болжамды құрылымдар динамикалық тұрақты, бұл фонон спектрлерінде жалған модтардың жоқтығынан көрінеді (6.10-сурет).



а – Ni_{14}S ; б – Ni_{13}S ; в – Ni_{12}S ; г – Ni_5S ; д – Ni_4S ; е – $\text{Ni}_3\text{S-Cmcm}$ 400 ГПа кезінде; ж – $\text{Ni}_3\text{S-I-4}$ 100 ГПа кезінде; и – $\text{Ni}_2\text{S-Pnma}$ 200 ГПа кезінде; к – $\text{Ni}_2\text{S-P-62m}$ 350 ГПа кезінде

6.10-сурет - болжамды Ni-S қосылыстары үшін фонон спектрлері есептелген

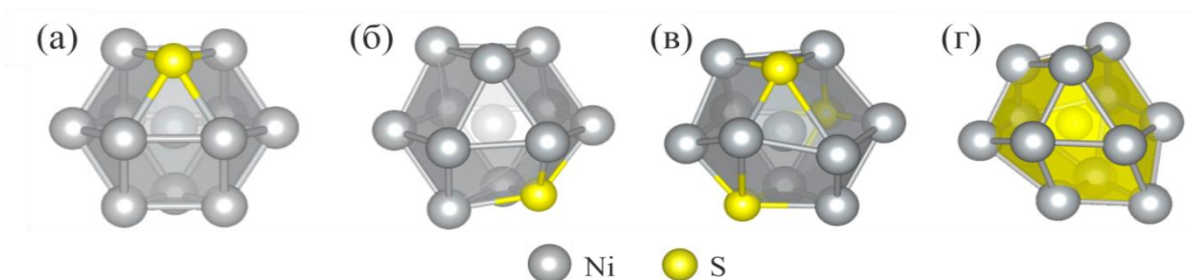
6.1-кесте - болжамды фазалардың құрылымдық деректері

Байланыс	Р (ГПа)	Кеңістік тобы	Тор параметрі (Å, град.)			Салыстырмалы координаттар			
						атом	x	y	z
1	2	3	4			5	6	7	8
Ni_{14}S	400	$C2/m$ (#12)	$a=6.867$	$b=6.212$	$c=5.073$	Ni	0	0.168	0.5
			$\alpha=90.00$	$\beta=119.60$	$\gamma=90.00$	Ni	0.098	0	0.896
						Ni	0.300	0	0.697
						Ni	0.703	0.334	0.299
						Ni	0.598	0.165	0.897
						S	0	0.5	0.5
Ni_{13}S	300	$R\bar{3}$ (#148)	$a=5.601$	$b=5.601$	$c=10.360$	Ni	0.808	0.760	0.333
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=120.00$	Ni	0.048	0.812	0.164

						Ni	0	0	0.5
						S	0	0	0
Ni ₁₂ S	300	$R\bar{3}$ (#148)	$a=7.627$	$b=7.627$	$c=5.187$	Ni	0.562 5	0.591 2	0.168 8
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=120.0$ 0	Ni	0.872 8	0.821 6	0.168 3
						S	0	0	0.5
Ni ₅ S	200	$C2/m$ (#12)	$a =$ 4.379	$b =$ 6.132	$c =$ 6.609	Ni	0.241 7	0	0.490 3
			$\alpha=$ 90.00	$\beta =$ 97.51	$\gamma =$ 90.00	Ni	0	0.693 8	0
						Ni	0.030 0	0.261 2	0.673 4
						Ni	0.163 7	0	0.143 9
						S	0.266 3	0	0.794 4
Ni ₄ S	200	$P\bar{1}$ (#2)	$a =$ 3.741	$b =$ 3.764	$c =$ 5.717	Ni	- 0.0219	0.738 8	0.615 2
			$\alpha=$ 78.90	$\beta =$ 75.57	$\gamma =$ 71.60	Ni	0.419 6	0.671 2	0.826 3
						Ni	0.552 0	0.774 2	0.395 8
						Ni	0.194 2	0.195 6	- 0.0045
						S	0.127 0	0.762 7	0.243 6
Ni ₃ S	400	Cmc m (#63)	$a=5.268$	$b=4.446$	$c=4.281$	Ni	0	0.304 8	0.25
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=90.00$	Ni	0.211 6	0	0
						S	0	0.727 8	0.25
N ₃ S	200	$I\bar{4}$ (#82)	$a=8.177$ 0	$b=8.177$ 0	$c=4.036$ 9	Ni	0.637 6	-0.0295	0.019 9
			$\alpha=$ 90.00	$\beta =$ 90.00	$\gamma =$ 90.00	Ni	0.109 6	-0.0780	0.234 8
						Ni	0.719 8	0.324 6	0.256 3
						S	0.215 1	0.456 9	0.019 3

Ni ₂ S	400	$P\bar{6}2_m$ (#189)	$a=5.518$	$b=5.518$	$c=2.155$	Ni	0.299 7	0	0
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=120.00$	Ni	0.633 0	0	0.5
						S	0.333 3	0.666 7	0
						S	0	0	0.5
Ni ₂ S	200	Pnm_a (#62)	$a=4.3069$	$b=3.2809$	$c=6.3225$	Ni	0.553 1	0.25	0.717 6
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=90.00$	Ni	0.666 4	0.25	0.061 3
						S	0.693 2	0.25	0.388 9
NiS ₃	100	$Im\bar{3}_m$ (#229)	$a=4.240$	$b=4.240$	$c=4.240$	Ni	0	0	0
			$\alpha=90.00$	$\beta=90.00$	$\gamma=90.00$	S	0	0.5	0.5

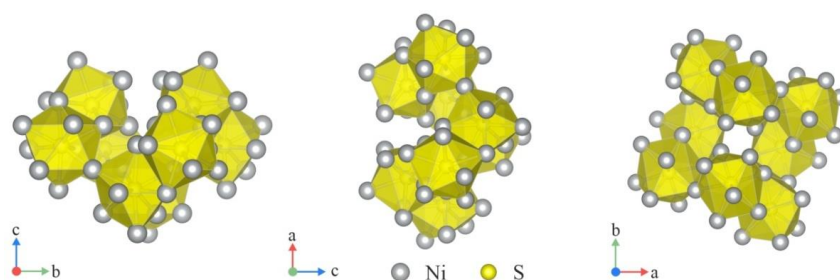
Ni₁₄S, Ni₁₃S, Ni₁₂S, Ni₅S, Ni₄S құрылымдары және Ni₃S-*Cmcm* жоғары бар фазасы Ni атомдарын S атомдарымен ішінара алмастыратын атомдардың үш қабатты тығыз қаптамасымен сипатталады. Ұқсас әсер Ni–P жүйесінде анықталды, 5-бөлімде Ni₁₄P, Ni₁₂P, Ni₁₀P, Ni₈P, Ni₇P, Ni₅P және Ni₃P-ден тұратын дискретті қосылыстардың гомологиялық қатарының болуы мүмкін екендігі көрсетілген. Бұл қосылыстар орталықтырылған бетке бағытталған текше никель құрылымындағы фосфордың қатты ерітінділері болып табылады. Осылайша, болжамды Ni-S құрылымдарын реттелген қатты ерітінділер ретінде қарастыруға болады. Ni₁₄S, Ni₁₃S және Ni₁₂S тамаша дерлік орталықтырылған бетке бағытталған қаптамасымен сипатталады, Ni-Ni және Ni-S арақашықтықтары 300 ГПа кезінде 2,10–2,13 Å диапазонында өзгереді (6.11 а-сурет). Салыстыру үшін, орталықтырылған бетке бағытталған-Ni құрылымындағы Ni-Ni арақашықтықтары 2,12 Å құрайды. Күкірт құрамының одан әрі артуы идеалды орталықтырылған бетке бағытталған құрылымының жеткілікті деформациясына әкеледі (6.11 б, 6.11 в, 6.11 г сурет). Ni₅S құрылымында Ni-S қашықтықтары 1.93–2.38 Å диапазонында, ал Ni-Ni 2.12 – ден 2.20 Å диапазонында өзгереді (6.11 б-сурет). Ni₄S-те Ni-S арақашықтықтары 1.93–тен 2.48 Å – ге дейін, ал Ni-Ni 2.10-дан 2.22 Å-ге дейін (6.11 в-сурет). Ni₃S-*Cmcm*-де Ni-S қашықтықтары 1.94–2.34 Å диапазонында, ал Ni-Ni 2.10–2.18 Å диапазонында өзгереді (6.11 г сурет).



а – $\text{Ni}_{12}\text{S-R3}$; б– $\text{Ni}_5\text{S-C2/m}$; в– $\text{Ni}_4\text{S-P1}$; г– $\text{Ni}_3\text{S-Cmcm}$

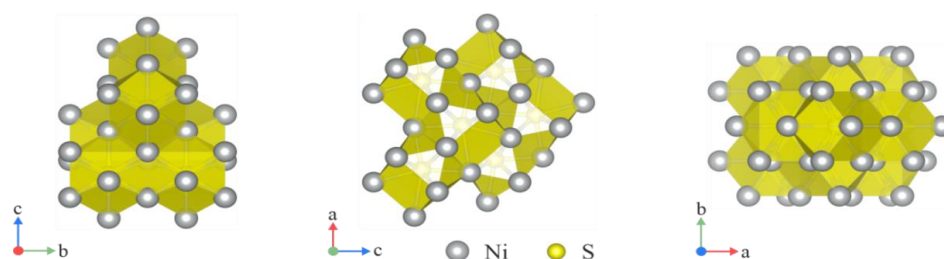
6.11-сурет - үйлестіру полиэдрлері

$\text{Ni}_3\text{S-I-4}$ төмен барикалық фазасын алдыңғы фазалар сияқты атомдардың ең тығыз қаптамасымен сипаттау мүмкін емес. Бұл фаза изоструктуралық $\text{Ni}_3\text{P-I-4}$ (шрейберзит құрылымы) болып табылады және Ni бойынша 9-шы S координациясымен сипатталады, шеттері мен беттерімен біріктірілген бір қапакты шаршы антипризмдерді құрайды (6.12-сурет).

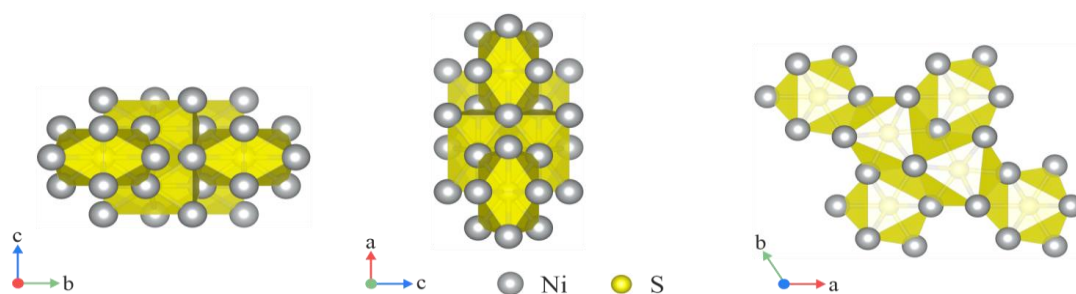


6.12 сурет – $\text{Ni}_3\text{S-I-4}$ құрылымы

$\text{Ni}_2\text{S-Pnma}$ сульфиді $\text{Fe}_2\text{S-Pnma}$, $\text{Fe}_2\text{P-Pnma-II}$ және $\text{Ni}_2\text{P-Pnma}$ қатысты изокұрылымды. Ол Ni бойынша 10 есе S координациясымен сипатталады (6.13-сурет). $\text{Ni}_2\text{S-P-62m}$ $\zeta\text{-Ag}_2\text{Ga}$ -ге изокұрылымды [190] және топологиялық жағынан Fe_2P -баррингеритке ұқсас. Құрылым SNi_9 -үш қапакты тригональды призмаларды құрайтын Ni бойынша 9 есе S координациясымен сипатталады (6.14-сурет).

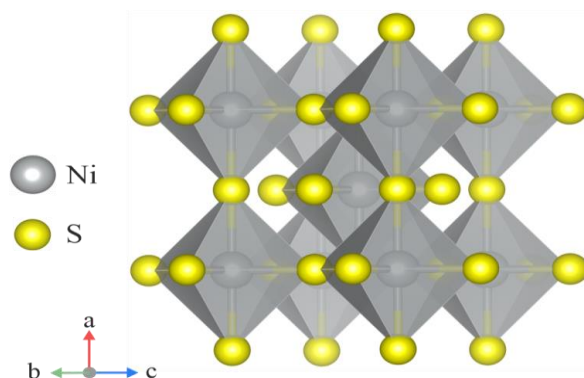


6.13 сурет – $\text{Ni}_2\text{S-Pnma}$ құрылымы



6.14 сурет – $\text{Ni}_2\text{S}-P-62m$ құрылымы

Күкіртпен байытылған NiS_3 никель сульфиді $Im-3m$ текше кеңістіктік тобында кристалданады және шыңдармен өзара байланысқан NiS_6 -октаэдрлерден және SNi_2S_4 -бұрмаланған октаэдрлерден тұрады (6.15-сурет).



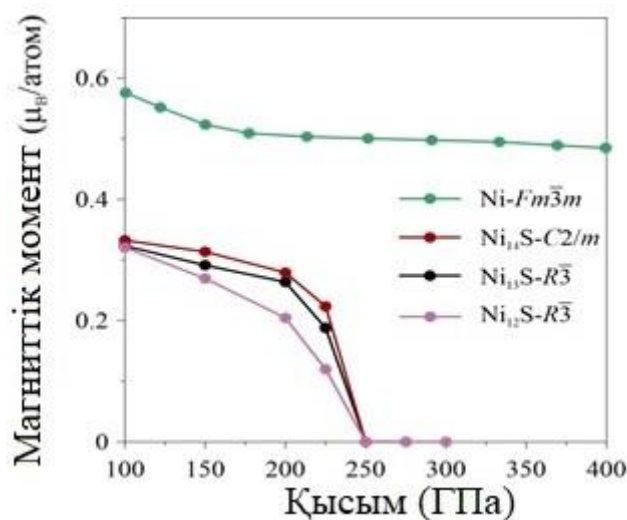
6.15 сурет – $\text{NiS}_3-Im-3m$ құрылымы

Айта кету керек, 330 ГПа-дан жоғары күкірт мөлшері ~ 15 салмақ%-дан жоғары құрылымдар, яғни Ni_2S және NiS_3 , орталықтандырылған бетке бағытталған текше қаптамасымен сипатталмауы мүмкін. Осылайша, алынған нәтижелерге сүйене отырып, Жер ядросының қысымында 4 салмақ % күкіртті қатты Ni құрылымында деформациясыз ерітуге болады деп болжауға болады, ал күкірттің қатты Ni -дегі ерігіштік шегі ~ 15 салмақ %.

6.4 Никель сульфидтеріндегі магниттік момент

Спин-поляризацияланған есептеулер 6.16-суретте көрсетілгендей Ni_{14}S -тен Ni_{12}S дейінгі никель мөлшері салыстырмалы түрде жоғары құрылымдарда магниттік моменттің болуын анықтады. Барлық басқа қосылыстарда магниттік момент 0 болады. Алынған нәтижелерге сәйкес, қосылыстағы күкірт концентрациясының жоғарылауымен

магниттік момент азаяды. Ni_{14}S , Ni_{13}S и Ni_{12}S магниттік моменттері құрылымдар термодинамикалық тұрақты болғанға дейін ~ 250 ГПа бірдей қысымда жоғалады.



6.16-сурет - болжамды Ni_{14}S , Ni_{13}S және Ni_{12}S үшін магниттік моменттің никель атомына қысымға тәуелділігі

Ескерту - салыстыру үшін таза Ni үшін магниттік моменттің қысымға тәуелділігі келтірілген

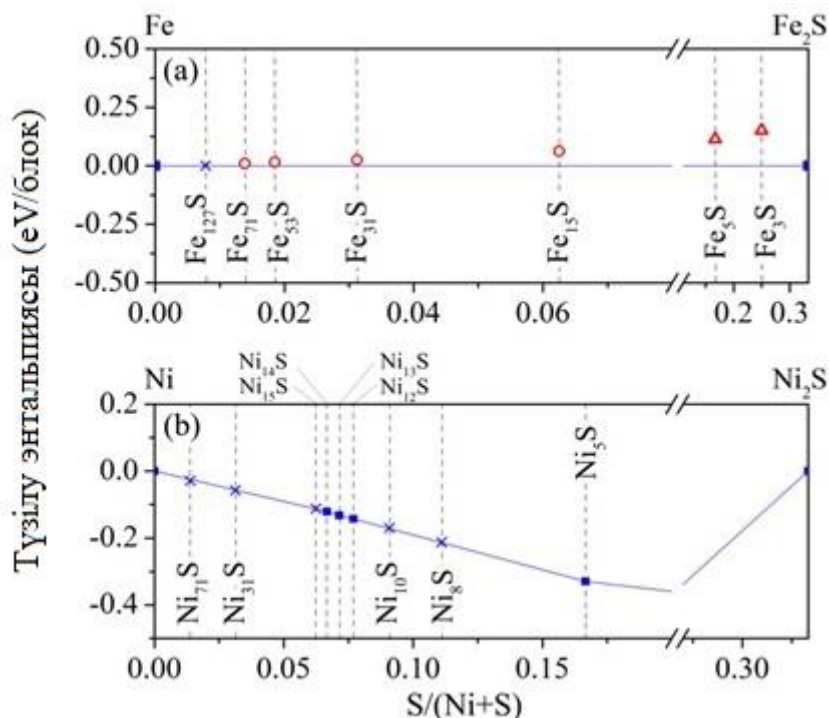
Осы нәтижеге сүйене отырып, никель атомдарының күкірттің қалыпты концентрациясында да Жердің ішкі ядросында магниттік моменті болмайды деп болжауға болады.

Соңғы деректерге сай [191], жоғары қысымда никель сульфидтерінде магниттік моменттің пайда болуын болдырмайтын көптеген бақыланатын шамалар анықталды. Біздің есептеулеріміз де Жердің ядросына тән жоғары қысымда никель сульфидті қосылыстардағы магниттік моментті анықтамайды.

6.5 Fe-S жүйесімен салыстыру

Fe және Ni өте ұқсас химиялық сипаттамаларға ие болғанымен, темірмен байытылған Жер ядросының қысымындағы жалғыз тұрақты сульфид- Fe_2S [82, б.1029]. Fe-S жүйесіндегі кристалдық құрылымның алдыңғы болжамдары жаңа тұрақты қосылыстарды анықтаған жоқ. 350 ГПа кезінде Fe және Fe_2S арасындағы барлық болжанған қосылыстардың ΔH мәндері орташа $\sim 0,15$ эВ/блок және дөңес корпустың үстінде жатыр. Мысалы, болжамды Fe_3S және Fe_5S ΔH сәйкесінше 0,182 және 0,124 эВ/блоқты құрайды (6.17 а-сурет).

Сонымен қатар, Fe-S жүйесінде атомдардың бір бөлігі күкірт атомдарымен изоморфты түрде алмастырылатын темір құрылымы ретінде сипатталатын фазалар табылмады. Бұл күкірттің қатты темірдегі никельге қарағанда әлдеқайда төмен ерігіштігіне байланысты, ол 23 ГПа кезінде шамамен 1,8 масс.% құрайды [1, б. 15988] және 5 масс.% 120 ГПа кезінде [192]. Нәтижесінде Fe-S жүйесінде тиісті қосылыстарды іздеу Fe_{14}S -тен төмен күкірт құрамында болуы керек. Біз Ni-Ni₂S және Fe-Fe₂S –ке қатысты 350 ГПа-да күкірті аз Ni-S және Fe-S қатты ерітінділерінің түзілу энтальпияларын есептедік. Нәтижелер 6.17-суретте көрсетілген. Салынған Ni-S қатты ерітінділерінің ΔH мәндері дөңес қабықта болжамды құрылымдардың мәндеріне сәйкес келеді. Бұл нәтиже дискретті Ni-S қосылыстарының болжамды гомологиялық қатарлары қатты ерітінділерге сәйкес келетінін растайды. Fe-S, Fe₁₅S, Fe₃₁S, Fe₅₃S және Fe₇₁S құрастырылған қатты ерітінді үлгілерінің ΔH мәндері дөңес қабықтың үстінде орналасқан, яғни энергетикалық тұрақсыз. Темірдегі күкірттің азаюымен энтальпия мәндері дөңес қабыққа жақындай түседі. Күкірт концентрациясы ~ 0,45 салмақ%-дан төмен болған кезде қатты ерітінділер термодинамикалық тұрақты болады.



6.17-сурет – 350 ГПа-да (а) Fe-Fe₂S және (б) Ni-Ni₂S жүйелерінің дөңес қабықшалары

Ескерту – толтырылған көк квадраттар мен бос қызыл үшбұрыштар сәйкесінше тұрақты және метастабильді болжамды құрылымдарды білдіреді; кресттер мен бос қызыл шеңберлер сәйкесінше тұрақты және метастабильді ретсіз қатты ерітінділерді білдіреді

Осылайша, біздің есептеулерімізге сәйкес, 350 ГПа-да қатты темірдегі күкірттің ерігіштігі шамамен 0,45 масса % құрайды, бұл никельмен салыстырғанда айтарлықтай аз. Никельдегі күкірттің темірге қатысты жоғары ерігіштігі күкірттің қорытпадағы ерігіштігінің (Fe, Ni) таза Fe-ге қарағанда жоғары болуына әкеледі.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазіргі уақытта кванттық химиялық модельдеу қазіргі ғылымда өте өзекті болып қала береді. Бұл химиялық және физикалық процестерді молекулалық деңгейде зерттеуге, материалдардың құрылымы мен қасиеттерін, электрондық күйлерін және молекулалық динамикасын болжауға арналған қуатты құрал. Компьютерлік қуат пен модельдеу әдістерінің жетілдірілуімен кванттық химия ғылыми мәселелердің кең ауқымын шешу үшін қол жетімді және тиімді бола бастады.

Атап айтқанда, VASP бағдарламалық пакеті материалдардың энергиясын, құрылымын, электрондық және оптикалық қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік беретін Кон-Шэм теңдеулерін шешу үшін әртүрлі есептеу әдістерін, соның ішінде жазық толқындық әдістерді пайдаланады. Ол сонымен қатар материалдардың, катализаторлардың, жартылай өткізгіштердің және басқа жүйелердің беттері мен интерфейстерін зерттеу үшін кеңінен қолданылады, бұл бұл бағдарламаны теориялық физика және материалтану саласындағы маңызды құрал етеді.

Сондай-ақ материалдардың ең тұрақты немесе энергетикалық қолайлы формаларының құрылымдарын іздеу үшін қолданылатын эволюциялық алгоритмге негізделген USPEX туралы да атап өту керек. Оны болжамды құрылымдардың энергиясы мен қасиеттерін есептеу үшін тығыздық функционалдық теориясын қоса алғанда, әртүрлі модельдеу әдістерімен пайдалануға болады.

Функционал тығыздық және эволюциялық алгоритмдер теориясы аясында біз жүргізген есептеулер келесі нәтижелерді берді:

1. 0-400 ГПа қысым аралығында Fe–P жүйесі үш тұрақты қосылыстармен сипатталады: Fe₃P, Fe₂P және FeP. Зерттелетін қысым диапазонындағы Ni–P жүйесінде (100-400 ГПа) Ni₁₄P, Ni₁₂P, Ni₁₀P, Ni₈P, Ni₇P, Ni₅P, Ni₃P, Ni₈P₃, Ni₂P және NiP₂ тұрақты. Зерттелетін қысым диапазонындағы Ni–S жүйесінде (100-400 ГПа) аралық қосылыстар тұрақты – Ni₁₄S, Ni₁₃S, Ni₁₂S, Ni₅S, Ni₄S, Ni₃S, Ni₂S және NiS₃.

2. Табылған Fe_xP_y, Ni_xP_y және Ni_xS_y құрылымдары үшін тұрақтылық өрістері анықталды. 0-400 ГПа қысым аралығында Fe–P жүйесі үш тұрақты қосылыстармен сипатталады, Fe₃P, Fe₂P және FeP. Зерттелген қысым диапазонында Fe₃P темір фосфидінде Fe₃P-I-4 және Fe₃P-Стст екі тұрақты модификациясы бар. Fe₃P-I-4 төмен вариациялық модификация болып табылады және 30 ГПа қысымда Fe₃P-Стст жоғары вариациялық модификациясына ауысады. 65 ГПа-дан жоғары Fe₃P темір

фосфиді $\text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe}$ -ге қатысты тұрақсыз. Зерттелген қысым аралығындағы темір фосфиді Fe_2P екі тұрақты модификацияға ие. Екі модификация да *pnma* кеңістіктік тобымен сипатталады. Сондықтан біз төмен вариациялық модификацияны Fe_2P -*Pnma*-I, ал жоғары вариацияны Fe_2P -*Pnma*-II деп белгіледік. Fe_2P -*Pnma*-I-ден Fe_2P -*Pnma*-II-ге көшу 45 ГПа қысыммен жүзеге асырылады. FeP темір фосфидінің 0-400 ГПа-да FeP -*Pnma*, FeP - $P2_1/c$ және FeP - $P2_13$ үш тұрақты модификациясы бар. *Pnma* $\rightarrow$ $P2_1/c$ ауысуы 75 ГПа қысыммен, ал $P2_1/c \rightarrow P2_13$ ауысуы 200 ГПа кезінде жүзеге асырылады.

Ni-P жүйесінде NiP_2 никель фосфидінің бір тұрақты NiP_2 - $C2/c$ модификациясы бар, ол 330 ГПа-дан жоғары Ni_2P және P-ге ыдырайды. Біздің есептеулерімізге сәйкес, Ni_2P -*P-62m* 85 ГПа-дан жоғары қысымда табылған Ni_2P -*Pnma* фазасына өтеді. Ni_2P 223 ГПа-дан жоғары изохимиялық қоспаға ыдырауға қатысты тұрақтандырылады және 400 ГПа-ға дейін фазалық ауысулардан өтпейді. 100 ГПа кезінде Ni_3P үшін атмосфералық қысымда тұрақты болатын шрейберзит (*I-4*) құрылымы *stsa* симметриясымен сипатталатын жаңа табылған құрылымнан жоғары энтальпияға ие. Ni_3P -*I-4* құрылымынан Ni_3P -*Stsa*-ға ауысу 64 ГПа қысыммен жүреді. Ni_3P никель фосфиді $\text{Ni}_5\text{P} + \text{Ni}_8\text{P}_3$ изохимиялық қоспасына қатысты 230 ГПа-дан жоғары тұрақтанады.

Ni_3S никель сульфиді барлық қысым диапазонында тұрақты және екі тұрақты *I-4* және *Stst* модификациясына ие. Ni_3S -*I-4* $\rightarrow$ Ni_3S -*Stst* ауысуы 330 ГПа-да болады. Ni_2S сонымен қатар барлық қысым диапазонында тұрақты және екі тұрақты *Pnma* және *P-62m* модификациясына ие. Ni_2S -*Pnma* құрылымы 272 ГПа дейін тұрақты және осы қысымнан жоғары Ni_2S -*P-62m*-ге ауысады. NiS_3 318 ГПа-дан жоғары Ni_2S және S-ге ыдырайтын бір ғана тұрақты NiS_3 -*Im-3m* модификациясы бар.

3. Барлық болжамды құрылымдар динамикалық тұрақты. Бұған біз есептеген фонондардың дисперсиялық қисықтары дәлел бола алады, олар тек нақты жиіліктерге ие, яғни фонон спектрінде ойдан шығарылған режимдердің болмауы, бұл осы құрылымдардың динамикалық тұрақтылығын көрсетеді.

4. Спин-поляризацияланған есептеулер кейбір құрылымдарда магниттік моменттің болуын көрсетті (FeP -*Pnma*, Fe_2P -*Pnma*-I, Fe_2P -*P-62m*, Fe_3P -*I-4*, Fe_3P -*Stst*, Ni_{14}P , Ni_{12}P , Ni_{10}P , Ni_8P , Ni_{14}S , Ni_{13}S и Ni_{12}S). Барлық басқа қосылыстарда магниттік момент 0-ге тең, бұл магниттік тәртіптің жоқтығын көрсетеді (FeP - $P2_1/c$, FeP - $P2_13$ и Fe_2P -*Pnma*-II, Ni_7P , Ni_5P , Ni_3P , Ni_2P , NiP_2 , Ni_8P_3 , Ni_5S , Ni_4S , Ni_3S , Ni_2S и NiS_3). Ni-P және Ni-S

жүйелерінде спин-поляризацияланған есептеулер никель мөлшері салыстырмалы түрде жоғары құрылымдарда магниттік моменттің болуын көрсетеді, сонымен қатар қосылыстардағы фосфор немесе күкірт концентрациясының жоғарылауымен магниттік момент азаяды, бұл Жердің ішкі ядросында күкірт немесе фосфордың орташа концентрациясында да магниттік момент болмайды.

5. Есептеулер барысында болжамды фазаларға құрылымдық талдау жүргізілді. Fe-P жүйесінде біз FeP- $P2_1/c$ жаңа құрылымын таптық, онда темір мен фосфор атомдары бір эквивалентті емес позицияға ие. Темір атомдары жеті эквивалентті фосфор атомдарымен байланысқан. Фосфор атомдары жеті эквивалентті темір атомдарымен де байланысады. Ni-P жүйесінде $Ni_{14}P$, $Ni_{12}P$, $Ni_{10}P$, Ni_8P , Ni_7P и Ni_5P құрылымдары атомдардың мінсіз үш қабатты қаптамасымен сипатталады (орталықтандырылған бетке бағытталған текше құрылымы). Таза никельдің құрылымы атомдардың үш қабатты тығыз қаптамасымен де сипатталады. Сондықтан бұл құрылымдарды никель құрылымы ретінде елестетуге болады, онда атомдардың бір бөлігі әртүрлі концентрациядағы фосфор атомдарымен ауыстырылады. Ni-S жүйесінде Ni-S-структуры $Ni_{14}S$, $Ni_{13}S$, $Ni_{12}S$, Ni_5S , Ni_4S құрылымдары және Ni_3S -Стст жоғары барикалық фазасы Ni атомдарын S атомдарымен ішінара алмастыратын атомдардың үш қабатты тығыз қаптамасымен сипатталады. $Ni_{14}S$, $Ni_{13}S$ және $Ni_{12}S$ дерлік тамаша орталықтандырылған бетке бағытталған текше қаптамасымен сипатталады.

Алынған мәліметтерге сәйкес, Жер ядросының қысымында Co_2Si типті құрылымы бар үздіксіз қатты ерітінділер $(Fe,Ni)_2(S,P)$ түзілуі мүмкін деп болжауға болады. Сондай-ақ, Жердің ішкі ядросының қысымымен есептеулерде Темірге қатысты никельде фосфор мен күкірттің жоғары ерігіштігі байқалды. Бұл қорытпадағы (Fe, Ni) фосфор мен күкірттің ерігіштігі таза темірге қарағанда жоғары болады деп болжауға мүмкіндік береді. Осы зерттеу нәтижесінде алынған деректер Жер ядросының құрылымы мен құрамын зерттеу кезінде никельді есепке алудың маңыздылығын көрсетеді және құрамында Fe–Ni бар планеталық ядролардың термодинамикалық модельдерін құру үшін маңызды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Zhao Z. Phase diagram, stability and electronic properties of an Fe–P system under high pressure: a first principles study / Zhao Z. et al. // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – P. 15986-15991.
2. Жарков В.Н. Внутреннее строение Земли и планет: учебное пособие / В.Н. Жарков. – М.: Наука, 1978. – 194 с.
3. Викулин А.В. Введение в физику Земли: учебное пособие / А.В. Викулин. – Петропавловск-Камчатский: КГПУ, 2004. – 240 с.
4. Гоголев Б.Б. Изучение Земли: учебное пособие / Б.Б. Гоголев. – Владимир: ВлГУ, 2006. – 163 с.
5. Егоров А.С. Физика Земли: учебное пособие / А.С. Егоров. – СПб.: НМСУ, 2012. – 101 с.
6. McDonough W.F. The composition of the Earth. Compositional Model for the Earth's Core / McDonough W.F. // Treatise on Geochemistry. – 2014. – Vol. 2. – P. 559-577.
7. Добрецов Н.Л. Глобальная геодинамическая эволюция Земли и глобальные геодинамические модели / Н.Л. Добрецов // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – С. 761-784.
8. Босиков И.И. Основы геофизики: учебное пособие / И.И. Босиков, Б.С. Цидаев. – Владикавказ: Северо-Кавказский горнометаллургический институт, 2020. – 259 с.
9. Гурвич И.И. Сейсмическая разведка: учебное пособие / И.И. Гурвич, Г.Н. Боганик. – М.: Недра, 1980. – 551 с.
10. Попов Ю.В. Общая геология: учебное пособие / Ю.В. Попов, О.Е. Пустовит. – Р-на-Д.: ЮФУ, 2015. – 64 с.
11. Добрецов Н.Л. Основы тектоники и геодинамики: учебное пособие / Н.Л. Добрецов. – Новосибирск: НГУ, 2011. – 492 с.
12. Allegre C.J. The chemical composition of the Earth / C.J. Allegre, J.P. Poirier, E. Humler, et al. // Earth and Planetary Science Letters. – 1995. – Vol. 134. – P. 515-526.
13. Маракушев А.А. Космическая петрология: учебное пособие / А.А. Маракушев, Л.Б. Грановский, Н.Г. Зиновьева. – М.: МГУ, 1992. – 325 с.
14. Кусков О.Л. Системы Юпитера и Сатурна: формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников: учебное пособие / О.Л. Кусков, В.А. Дорофеева, В.А. Кронрод. – М.: ЛКИ, 2009. – 576 с.
15. Войткевич Г.В. Справочник по геохимии: учебное пособие / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

16. Кусков О.Л. Геохимическая модель формирования внешнего и внутреннего ядра Земли / О.Л. Кусков, Н.И. Хитаров // Геохимия. –1975. – Т. 13. –С. 357-359.
17. Krot A.N. Classification of meteorites and their genetic relationships / A.N. Krot, K. Keil, E.R. Scott, et al. // Treatise on Geochemistry. – 2014. – Vol. 1. – P. 1-63.
18. Krot A. Origin and chronology of chondritic components: A review / A.N. Krot, Y. Amelin, P. Bland et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – Vol. 73. – P. 4963-4997.
19. Wanke H. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets / H. Wanke, G. Dreibus // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. –1988. –Vol. 325. –P. 545-557.
20. McDonough W.F. The composition of the Earth / W.F. McDonough, S.-S. Sun // Chemical Geology. –1995. –Vol. 120. –P. 223-253.
21. McDonough W.F. Compositional model for the Earth's core / McDonough W.F. // Treatise on Geochemistry. –2014. –Vol. 3. –P. 559-577.
22. Литасов К.Д. Состав и строение ядра земли: учебное пособие / К.Д. Литасов, А.Ф. Шацкий. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2016. – 304 с.
23. Palme H. Cosmochemical estimates of mantle composition / H. Palme, H.S. O'Neill // Treatise on Geochemistry. –2014. –Vol. 3. –P. 1-39.
24. Dreibus G. Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core / G. Dreibus, H. Palme // Geochimica et Cosmochimica Acta. –1996. –Vol. 60. –P. 1125-1130.
25. Ni P. Planet size controls Fe isotope fractionation between mantle and core / P. Ni, A. Shahar, J. Badro, J. Yang // Geophysical research letter. – 2022. – V. 49. – P. 755-762
26. Сорохтин О.Г. Развитие Земли: учебное пособие / О.Г. Сорохтин, С.А. Ушаков. – М.: МГУ, 2002. – 560 с.
27. Пушаровский Д.Ю. Состав и строение мантии земли / Д.Ю. Пушаровский, Ю.М. Пушаровский // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – Т. 11. – С. 111-119.
28. Dziewonski A.M. Preliminary reference Earth model / A.M. Dziewonski, D.L. Anderson // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 1981. – Vol. 25. – P. 297-356.
29. Лачугин К.А. Земля - большой кристалл: учебное пособие / К.А. Лачугин. – М.: Захаров, 2005. – 236 с.
30. Гаврилов В.П. Физика Земли: учебное пособие / В.П. Гаврилов. – М.: Недра, 2008. – 286 с.

31. Попов В.С. Глубокое и сверхглубокое научное бурение на континентах / В.С. Попов, А.А. Кременецкий // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т. 121. – С. 61-69.
32. Карасев Д.В. Особенности осложнений при проведении буровых работ на больших глубинах / Д.В. Карасев, Н.Е. Щербинина, Т.В. Карасева // Нефтегазовое дело: электронный журнал. – 2015. – Т. 152. – С. 19-30.
33. Datchi F. Optical Pressure Sensors for High-Pressure – High-Temperature Studies in a Diamond Anvil Cell / F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, et al. // High Pressure Research. – 2007. – Vol. 27. – P. 447-463.
34. Новиков А.П. Ячейка высокого давления с алмазными наковальнями для оптических исследований при низких температурах / А.П. Новиков, С.Г. Ляпин, С.М. Стишов // Instruments and Experimental Techniques. – 2019. – Т. 62. – С. 136-141.
35. Belonoshko A. Quasi-Ab Initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting / A. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // Physical review letters. – 2000. – Vol. 84. – P. 3638-3641.
36. Alfe D. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio calculations and seismic data / D. Alfe, M. Gillan, G. Price // Earth and Planetary Science Letters. – 2002. – Vol. 195. – P. 91-98.
37. Vocadlo L. Ab initio calculations of the elasticity of hcp-Fe as a function of temperature at inner-core pressure / L. Vocadlo, D.P. Dobson, I.G. Wood // Earth and Planetary Science Letters. – 2009. – Vol. 288. – P. 534-538.
38. Litasov K. Composition of the Earth's core: A review / K. Litasov, A. Shatskiy // Russian Geology and Geophysics. – 2016. – Vol. 57. – P. 22-46.
39. Reed S. Perryite in the Kota-Kota and South Oman enstatite chondrites / S. Reed // Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society. – 2018. – Vol. 36. – P. 850-854.
40. Kong S. Enhancing Properties with Distortion: A Comparative Study of Two Iron Phosphide Fe_2P Polymorphs / S. Kong, P. Singh, A. Sarkar, G. Viswanathan, Y. Kolen'ko, Y. Mudryk, D. Johnson and K. Kovnir // ACS Publications. – 2024. – Vol. 1. – P. 53-69.
41. Britvin S. Allabogdanite, $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$, a new mineral from the Onello meteorite: The occurrence and crystal structure / S. Britvin, et al. // American Mineralogist. – 2002. – Vol. 87. – P. 1245-1249.
42. Britvin S. Allabogdanite, the high-pressure polymorph of $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$, a stishovite-grade indicator of impact processes in the Fe–Ni–P system / S. Britvin, et al. // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 25. – P. 1047-1054.
43. Okamoto H. The Fe-P (iron-phosphorus) system / H. Okamoto // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – Vol. 11. – P. 404-412.

44. Zaitsev A. Thermodynamic properties and phase equilibria in the Fe–P system / A. Zaitsev, et al. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* – 1995. – Vol. 91. – P. 703-712.
45. Stewart A. Sulfur and phosphorus in the Earth's core: The Fe–P–S system at 23 GPa / A. Stewart, M. Schmidt // *Geophysical Research Letters.* – 2007. – Vol. 34. – P. 13201-13205.
46. Gu T. In situ high-pressure study of FeP: Implications for planetary cores / T. Gu, et al. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* – 2011. – Vol. 184. – P. 154-159.
47. Yan H. Pressure-induced structural phase transition in iron phosphide / H. Yan // *Computational Materials Science.* – 2015. – Vol. 107. – P. 204-209.
48. Fruchart R. Crystallographic and Magnetic Properties of Solid Solutions of the Phosphides M_2P , $M = Cr, Mn, Fe, Co, \text{ and } Ni$ / R. Fruchart, A. Roger, J. Senateur // *Journal of Applied Physics.* – 1969. – Vol. 40. – P. 1250-1257.
49. Dera P. High-pressure polymorphism of Fe_2P and its implications for meteorites and Earth's core / P. Dera, et al. // *Geophysical Research Letters.* – 2008. – Vol. 35. – P. 10301-10306.
50. Bhat S. Role of zero-point effects in stabilizing the ground state structure of bulk Fe_2P / S. Bhat, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2018. – Vol. 30. – P. 215401-215408.
51. Litasov K. $(Fe,Ni)_2P$ allabogdanite can be an ambient pressure phase in iron meteorites / K. Litasov, et al. // *Scientific Reports.* – 2020. – Vol. 10. – P. 8956-8966.
52. Nakajima Y. New pressure-induced phase transition to Co_2Si -type Fe_2P / Y. Nakajima, et al. // *American Mineralogist.* – 2020. – Vol. 105. – P. 1752-1755.
53. Scott H. Equation of state and high-pressure stability of Fe_3P -schreibersite: Implications for phosphorus storage in planetary cores / H. Scott, et al. // *Geophysical Research Letters.* – 2007. – Vol. 34. – P. 6302-6306.
54. Scott H. P–V equation of state for Fe_2P and pressure-induced phase transition in Fe_3P / H. Scott, et al. // *High Pressure Research.* – 2008. – Vol. 28. – P. 375-384.
55. Gu T. High-pressure behavior of Fe_3P and the role of phosphorus in planetary cores / T. Gu, et al. // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2014. – Vol. 390. – P. 296-303.
56. Li T. New insight into the structural, elastic, dynamics and thermodynamic properties of Fe_3P under high pressures / T. Li, Z. Dan, T. Lu, H. Chang, L. Zhou // *Vacuum.* – 2021. – 221. – P. 112887-112894.
57. Minin D.A. The Fe– Fe_2P phase diagram at 6 GPa / D.A. Minin, et al. // *High Pressure Research.* – 2019. – Vol. 39. – P. 50-68.

58. Liyanage I. Tunable Synthesis of Metal-Rich and Phosphorus-Rich Nickel Phosphides and Their Comparative Evaluation as Hydrogen Evolution Electrocatalysts / I. Liyanage, A. Flores and E. Gillan // ACS Publications. – 2023. –Vol. 15. –P. 127-186.
59. Buseck P. Phosphide from Meteorites: Barringerite, a New Iron-Nickel Mineral / P. Buseck // Science. – 1969. –Vol. 165. –P. 169-171.
60. Nisar J. Structure behavior and equation of state (EOS) of Ni_2P and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ (allabogdanite) from first-principles calculations / J. Nisar, R. Ahuja // Earth and Planetary Science Letters. –2010. –Vol. 295. – P. 578-582.
61. Okamoto H. Ni-P (Nickel-Phosphorus) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2010. –Vol. 31. – P. 200-201.
62. Skala R., Drabek M. Nickelposphide from the Vicenice octahedrite: Rietveld crystal structure refinement of a synthetic analogue / R. Skala, M. Drabek // Mineralogical Magazine. – 2003. –Vol. 67. – P. 783-792.
63. Ilnitskaya O. et al. Crystal-Structure of $\alpha\text{-Ni}_8\text{P}_3$ / O. Ilnitskaya, et al. // Kristallografiya. – 1987.–Vol. 32. – P. 50-54.
64. Rundqvist S. The crystal structure of Ni_{12}P_5 / S. Rundqvist, E. Larsson // Acta Chemica Scandinavica. – 1959. –Vol. 13. – P. 551-560.
65. Samsonov G. Physical properties of lower nickel phosphides / G. Samsonov, Y. Paderno, V. Lazorenko // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. –1971. –Vol. 10. – P. 565-567.
66. Larsson E. An X-ray investigation of Ni-P system and crystal structures of NiP and NiP_2 / E. Larsson // Arkiv for Kemi. – 1965. –Vol. 23. – P. 335-365.
67. Donohue P. High-pressure synthesis of pyrite-type nickel diphosphide and nickel diarsenide / P. Donohue, T. Bither, H. Young // Inorganic Chemistry. –1968. –Vol. 7. –P. 998-1001.
68. Rundqvist S. Structure and bonding in skutterudite-type phosphides / S. Rundqvist // Arkiv for Kemi. – 1968. –Vol. 30. – P. 103-114.
69. Dera P. Structure and behavior of the barringerite Ni end-member, Ni_2P , at deep Earth conditions and implications for natural Fe-Ni phosphides in planetary cores / P. Dera, et al. // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2009. –Vol. 114. –P. 3201-3210.
70. Dera P. Pressure-induced development of bonding in NiAs type compounds and polymorphism of NiP / P. Dera, J. Lazarz, B. Lavina // Journal of Solid State Chemistry. –2011. –Vol. 184. –P. 1997-2003.
71. Dera P. New type of possible high-pressure polymorphism in NiAs minerals in planetary cores / P. Dera, et al. // Physics and Chemistry of Minerals. – 2013. –Vol. 40. – P. 183-193.

72. Litasov K. The Ni–Ni₂P phase diagram at 6 GPa with implication to meteorites and super-reduced terrestrial rocks / K. Litasov, et al. // *High Pressure Research*. – 2019. – Vol. 39. – P. 561-578.
73. Chornkrathok S. Structure and Behavior of the Ni End-Member Schreibersite Ni₃P under Compression to 50 GPa / S. Chornkrathok, D. Zhang, P. Dera // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 306-309.
74. Pantaleone S. Ab Initio Computational Study on Fe₂NiP Schreibersite: Bulk and Surface Characterization / S. Pantaleone, M. Corno, A. Rimola, N. Balucani, P. Ugliengo // *American Chemical Society*. – 2021. – V. 76. – P. 899-909
75. Sun Y. Unveiling the effect of Ni on the formation and structure of Earth's inner core / Y. Sun, M. Mendelev, F. Zhang // *Earth, atmospheric, and planetary scienc.* – 2024. – V. 121. – P. 451-462.
76. Westerlund K. A subduction wedge origin for Paleoproterozoic peridotitic diamonds and harzburgites from the Panda kimberlite, Slave craton: evidence from Re–Os isotope systematics / K. Westerlund, et al. // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2006. – Vol. 152. – P. 275-294.
77. Bullock E. Mineralogy and texture of Fe-Ni sulfides in CI1 chondrites: Clues to the extent of aqueous alteration on the CI1 parent body / E. Bullock, et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69. – P. 2687-2700.
78. Frost D. The Redox State of Earth's Mantle / D. Frost, C. McCammon // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2008. – Vol. 36. – P. 389-420.
79. Hansen M. Constitution of Binary Alloys / M. Hansen, K. Anderko, H. Salzberg // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1958. – Vol. 105. – P. 260-261.
80. Fei Y. High-Pressure Iron-Sulfur Compound, Fe₃S₂, and Melting Relations in the Fe-FeS System / Y. Fei, C. Bertka, L. Finger // *Science*. – 1997. – Vol. 275. – P. 1621-1623.
81. Fei Y. Structure type and bulk modulus of Fe₃S, a new iron-sulfur compound / Y. Fei, et al. // *American Mineralogist*. – 2000. – Vol. 85. – P. 1830-1833.
82. Bazhanova Z. High-pressure behavior of the Fe–S system and composition of the Earth's inner core / Z. Bazhanova, V. Roizen, A. Oganov // *Physics-Uspekhi*. – 2017. – Vol. 60. – P. 1025-1032.
83. Tateno S. et al. Fe₂S: The Most Fe-Rich Iron Sulfide at the Earth's Inner Core Pressures / S. Tateno, et al. // *Geophysical Research Letters*. – 2019. – Vol. 46. – P. 11944-11949.

84. Oka K. A cotunnite-type new high-pressure phase of Fe₂S / K. Oka, S. Tateno, Y. Kuwayama, K. Hirose, Y. Nakajima, K. Umemoto, N. Tsujino // *American mineralogist*. – 2022. – V. 7. – P. 135-142.
85. Parise J. Structure of hazelwoodite (Ni₃S₂) / J. Parise // *Acta Crystallographica Section B*. – 1980. – Vol. 36. – P. 1179-1180.
86. Fleet M. The crystal structure of a-Ni₇S₆ / M. Fleet // *Acta Crystallographica Section B*. – 1972. – Vol. 28. – P. 1237-1241.
87. Fleet M. Structure of godlevskite, Ni₉S₈ / M. Fleet // *Acta Crystallographica Section C*. – 1987. – Vol. 43. – P. 2255-2257.
88. Grice J. Crystal structure refinement of Millerite (b-NiS) / J. Grice, R. Ferguson // *The Canadian Mineralogist*. – 1974. – Vol. 12. – P. 248-252.
89. Liu Q. Shape-controlled synthesis of nanopryamids and nanoprisms of nickel sulfide (Ni₃S₄) / Q. Liu, et al. // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – P. 8935-8942.
90. Miyadai T. Neutron Diffraction Study of NiS₂ with Pyrite Structure / T. Miyadai, et al. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1975. – Vol. 38. – P. 115-121.
91. Lin R. Thermodynamics and Phase Relationships of Transition Metal-Sulfur Systems: II. The Nickel-Sulfur System / R. Lin, D. Hu, Y. Chang // *Metallurgical Transactions B*. – 1978. – Vol. 9. – P. 531-538.
92. Kullerud G. The Ni-S System and Related Minerals / G. Kullerud, R. Yund // *Journal of Petrology*. – 1962. – Vol. 3. – P. 126-175.
93. Cheng Z. Raman Spectroscopy of Nickel Sulfide Ni₃S₂ / Z. Cheng, H. Abernathy, M. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – P. 17997-18000.
94. Stolen S. Heat capacity and thermodynamic properties of synthetic heazlewoodite, Ni₃S₂, and of the high-temperature phase Ni_{3±x}S₂ / S. Stolen, et al. // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1991. – Vol. 23. – P. 77-93.
95. Okamoto H. Ni-S (Nickel-Sulfur) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2009. – Vol. 30. – P. 123-123.
96. Campbell A. Equation of state and high pressure phase transition of NiS in the NiAs structure / A. Campbell, D. Heinz // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1993. – Vol. 54. – P. 5-7.
97. Sowa H. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient conditions / H. Sowa, H. Ahsbahs, W. Schmitz // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2004. – Vol. 31. – P. 321-327.
98. Prewitt C. High-pressure crystal chemistry of nickel sulphides / C. Prewitt, S. Gramsch, Y. Fei // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 11411-11415.

99. Yu Y. Vibrational and thermodynamic properties of Ni_3S_2 polymorphs from first-principles calculations / Y. Yu, N. Ross // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2011. – Vol. 38. – P. 241-249.
100. Chareev D. New synthetic high-density nickel sulfide: A plausible component of the Earth's core and terrestrial planets / D. Chareev, et al. // *Doklady Earth Sciences*. – 2010. – Vol. 432. – P. 771-774.
101. Urakawa S. Stability and bulk modulus of Ni_3S , a new nickel sulfur compound, and the melting relations of the system Ni-NiS up to 10 GPa / S. Urakawa, et al. // *American Mineralogist*. – 2011. – Vol. 96. – P. 558-565.
102. Wendin G. Quantum Information Processing With Superconducting Circuits / G. Wendin // *A Review. Rep. Prog. Phys.* – 2017. – Vol. 80. – P. 106001.
103. Childress L. Diamond NV Centers for Quantum Computing and Quantum Networks / L. Childress, R. Hanson // *MRS Bull.* – 2013. – Vol. 38. – P. 134–138.
104. Lykos P. Discussion on the Hartree-Fock approximation / P. Lykos, G. Pratt // *Reviews of Modern Physics*. – 1963. – Vol. 35. – P. 496-501.
105. Bandyopadhyay S. Reexamination of some spintronic field-effect device concepts / S. Bandyopadhyay, M. Cahay // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 1433-1435.
106. Orlikovsky A. All quantum simulation of ultrathin SOI MOSFET in Nanoscaled Semiconductor-on-Insulator Structures and Devices / A. Orlikovsky, V. Vyurkov, V. Lukichev, I. Semenikhin, A. Khomyakov // *Springer*. – 2007. – P. 323-340
107. Baerends E.J. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory / E.J. Baerends, O.V. Gritsenko // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101. – P. 5383-5403.
108. Chai Y. Nanodiode based on a multiwall CN_x /carbon nanotube intramolecular junction / Y. Chai, X.L. Zhou, P.J. Li, W.J. Zhang, Q.F. Zhang and J.L. Wu // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol. 16. – P. 2134–213.
109. Kenji H. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes / H. Kenji, N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima. // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 1362-1364.
110. Alfe D. The ab initio treatment of high-pressure and high-temperature mineral properties and behavior / D. Alfe // *Treatise on Geophysics*. – 2015. – Vol. 2. – P. 369-392.
111. Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии/ учебное пособие / Р.М. Аминова. – Казань: КГУ, 2004. – 106 с.
112. Наумова О.В. Нанотранзисторы кремний на-изоляторе: перспективы и проблемы реализации / О.В. Наумова, И.В. Антонова // *ФТП*. – 2003 -Том 37. – С. 367.

113. Woolley R.G. Molecular structure and the Born-Oppenheimer approximation / R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe // *Chemical Physics Letters*. – 1977. – Vol. 45. – P. 393-398.
114. Perkins B.R. Differential current amplification in three-terminal Y-junction carbon nanotube devices / B.R. Perkins, D.P. Wang, D. Soltman, A.J. Yin, J.M. Xu and A. Zaslavsky // *Appl.Phys.Lett.* -2005. -Vol. 87. -P. 123504.
115. Vyurkov V. All-quantum simulation of an ultra-small SOI MOSFET / V. Vyurkov, I. Semenikhin, V. Lukichev, A. Burenkov // *Proc. SPIE*. - 2008. - Vol. 7025. -P. 70251.
116. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review B*. – 1964. – Vol. 136. – P. 864-871.
117. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. Sham // *Physical Review B*. – 1965. – Vol. 140. –P. 1133-1138.
118. Thomas L. The calculation of atomic fields / L. Thomas // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. – 1927. – Vol. 23. – P. 542-548.
119. Fermi E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprieta dell Atomo (итал.) / E. Fermi // *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*. – 1927. – Vol. 6. – P. 602-607.
120. Zhao G. Local-density-approximation prediction of electronic properties of GaN, Si, C, and RuO₂ / D. Bagayoko, T. Williams // *Physical Review B*. –1999. – Vol. 60. –P. 1563-1572.
121. Шкловский А.Г. Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул: учебное пособие / А.Г. Шкловский, А.В. Береговой. – Белгород: БелГУ, 2014. – 188 с.
122. Louie G. Self-consistent mixed-basis approach to the electronic structure of solids / G. Louie, K.M. Ho, M.L. Cohen // *Physical Review B*. – 1979. – Vol. 19. – P. 1774-1782.
123. Клековкина В.В. Ab initio расчеты структурных и электронных свойств кристаллических твердых тел в приближении функционала плотности и псевдопотенциала в импульсном пространстве: детали и примеры / В.В. Клековкина, Р.М. Аминова // *Ученые записки Казанского государственного университета*. –2009. –Т. 151. –С. 5-30.
124. Tao J. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids / J. Tao // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91. – P. 1-6.
125. Хейне В. Теория псевдопотенциала: учебное пособие / Хейне В. – М.: Мир, 1973. – 557 с.

126. Parlinski K. First-Principles Determination of the Soft Mode in CubicZrO₂ / K. Parlinski, Z. Li, Y. Kawazoe // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 78. – P. 4063-4066.
127. Giannozzi P. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – P. 7231-7242.
128. Gonze X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory / X. Gonze, C. Lee // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – P. 10355-10368.
129. Togo A. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures / A. Togo, F. Oba, I. Tanaka // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 134106-134114.
130. Tanaka I. Thermodynamics and structures of oxide crystals by a systematic set of first principles calculations / I. Tanaka, A. Togo, A. Seko, et al. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20. – P. 10335-10344.
131. Sun G. Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications / G. Sun, J. Kurti, P. Rajczy, et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 624. – P. 37-45.
132. Hafner J. Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond / J. Hafner // *Journal of Computational Chemistry*. – 2008. – Vol. 29. – P. 2044-2078.
133. Zheng X. On the use of Monkhorst-Pack scheme to evaluate superconductivity and the issue of umklapp electron-phonon interactions / X. Zheng, S. Zheng // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – V. 25. – P. 1053-1061
134. Арефьева Л.П. Физика конденсированного состояния: учебное пособие / Л.П. Арефьева. – Ставрополь: СКФУ, 2017. – 130 с.
135. Lyakhov A. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A. Lyakhov, A. Oganov, H. Stokes, et al. // *Computer Physics Communications*. – 2013. – Vol. 184. – P. 1172-1182.
136. Glass C. USPEX - Evolutionary crystal structure prediction / C. Glass, A. Oganov, N. Hansen // *Computer Physics Communications*. – 2006. – Vol. 175. – P. 713-720.
137. Oganov A. How evolutionary crystal structure prediction works - and why / A. Oganov, A. Lyakhov, M. Valle // *Accounts of Chemical Research*. – 2011. – Vol. 44. – P. 227-237.
138. Lyakhov A. Evolutionary search for superhard materials applied to forms of carbon and TiO₂ / A. Lyakhov, A. Oganov // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 92103-92106.

139. Zhu Q. Evolutionary metadynamics: a novel method to predict crystal structures / Q. Zhu, Oganov A., A. Lyakhov // Cryst. Eng. Comm. – 2012. – Vol. 14. – P. 3596-3601.
140. Ройзен В.В. Применение современных методов компьютерного моделирования материалов для изучения сульфидов железа и хлоридов натрия при высоких давлениях и теллуридов золота при нормальных условиях: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Долгопрудный, 2019. – 130 с.
141. Sagatova D. Crystal structures and P–T phase diagrams of SrC₂O₅ and BaC₂O₅ / D. Sagatova, P. Gavryushkin, N. Sagatov, M. Banaev // Computational chemistry. – 2023. – V. 44. – P. 272-281.
142. Bekker T. High-Pressure Synthesis, Electronic Properties, and Raman Spectroscopy of Barium Tetraborate BaB₄O₇ Polymorphs / T. Bekker, N. Sagatov, I. Podborodnikov, A. Shatskiy, S. Rashchenko, S. Goryainov // American Chemical Society. – 2022. – V. 27. – P. 1899-1908.
143. König J. Novel calcium sp³ carbonate CaC₂O₅-I4₂d may be a carbon host in Earth's lower mantle / J. König, D. Spahr, L. Bayarjargal, V. Milman // American Chemical Society. – 2022. – V. 32. – P. 2125-2137.
144. Bereznikova A. Nitrogen phase diagram at high P–T conditions by the T-USPEX Method / A. Bereznikova, Y. Propad, I. Kruglov // American Chemical Society. – 2023. – V. 12. – P. 565-571.
145. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Physical review B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169-11186.
146. Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // Computational Materials Science. – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
147. Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758-1775.
148. Perdew J. Generalized gradient approximation made simple / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865-3868.
149. Oganov A. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A. Oganov, C. Glass // Journal of chemical physics. – 2006. – Vol. 124. – P. 244704-244718.
150. Monkhorst H. Special points for Brillouin-zone integrations / H. Monkhorst, J. Pack // Physical review B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188-5192.

151. Methfessel M. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals / M. Methfessel, A. Paxton // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 40. – P. 3616-3621.
152. Togo A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 108. – P. 1-5.
153. Bancroft D. Polymorphism of iron at high pressure / D. Bancroft, E. Peterson, S. Minshall // *Journal of Applied Physics*. – 1956. – Vol. 27. – P. 291-298.
154. Bassett W. Mechanism of the body-centered cubic-hexagonal close-packed phase transition in iron / W. Bassett, E. Huang // *Science*. – 1987. – Vol. 238. – P. 780-783.
155. Rueff J. Magnetic and structural α - ϵ phase transition in Fe monitored by x-ray emission spectroscopy / J. Rueff, et al. // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60. – P. 14510-14512.
156. Barge N. Effect of non-hydrostaticity on the α - ϵ transition of iron / N. Barge, R. Boehler // *High Pressure Research*. – 1990. – Vol. 6. – P. 133-140.
157. Brown A. Refinement of the crystal structure of black phosphorus / A. Brown, S. Rundqvist // *Acta Crystallographica*. – 1965. – Vol. 19. – P. 684-685.
158. Jamieson J. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures / J. Jamieson // *Science*. – 1963. – Vol. 139. – P. 1291-1292.
159. Kikegawa T. An X-ray diffraction study of lattice compression and phase transition of crystalline phosphorus / T. Kikegawa, H. Iwasaki // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 1983. – Vol. 39. – P. 158-164.
160. Akahama Y. Simple-cubic-simple-hexagonal transition in phosphorus under pressure / Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – P. 8520-8525.
161. Fujihisa H. Incommensurate structure of phosphorus phase IV / H. Fujihisa, et al. // *Physical review letters*. – 2007. – Vol. 98. – P. 175501-175504.
162. Marques M. Origin of incommensurate modulations in the high-pressure phosphorus IV phase / M. Marques, et al. // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 54120-54128.
163. Sugimoto T. Identification of superlattice structure cI16 in the P-VI phase of phosphorus at 340 GPa and room temperature via X-ray diffraction / T. Sugimoto // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 24109-24113.
164. Инербаев Т.М. Первопринципные расчеты уравнений состояния фосфидов железа при давлениях ядра Земли / Т.М. Инербаев, А.Б. Базарбек, Н.Е. Сагатов и др. // *Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева*. – 2020. – Т. 130. – С. 44-49.

165. Базарбек А. Исследование фосфида железа в составе и строении ядра Земли // Сборник материалов XIV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «GYLYM JÁNE BILIM», г. Нур-Султан. – 2019. – Т. 14. – С. 373-376

166. Базарбек А. Влияние магнетизма на уравнение состояния фосфида железа // Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», г. Алматы. – 2019. – Т. 19. – С. 201.

167. Базарбек А. Ab initio расчеты уравнений состояния Fe_2P при высоких давлениях // Сборник научных трудов по материалам XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Пермь. – 2020. – Т. 13. – С. 156-159.

168. Базарбек А.Б. Первопринципные расчеты уравнений состояния фосфидов железа при высоких температурах и давлениях ядра Земли / А.Б. Базарбек, Т.М. Инербаев, Н.Е. Сагатов и др. // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2020. – Т. 131. – С. 35-41.

169. Базарбек А. Первопринципное исследование уравнений состояния фосфидов железа // Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, г. Томск. – 2020. – Т. 24. – С. 67-68.

170. Базарбек А. Определение влияния магнитного порядка на уравнение состояния фосфидов железа с помощью компьютерного моделирования // Материалы XXVIII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, г. Гродно. – 2020. – Т. 28. – С. 134-136.

171. A Mossbauer study of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 0.35$) / P. Jernberg // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – Vol. 53. – P. 313-322.

172. McMahan A. Insulating Nickel at a Pressure of 34 TPa / A. McMahan, R. Albers // Physical Review Letters. – 1982. – Vol. 49. – P. 1198-1201.

173. Базарбек А.Б. Первопринципные расчеты стабильности фосфидов никеля при высоких давлениях / А.Б. Базарбек, Н.Е. Сагатов, Т.М. Инербаев и др. // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2020. – Т. 132. – С. 67-73.

174. Базарбек А. Исследование фосфида никеля в составе и строении ядра Земли // Сборник 62-й Международной сетевой научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, магистрантов и студентов «Наука, техника и инженерное образование в цифровую эпоху: идеи и решения», г. Бишкек. – 2020. – Т. 62. – С. 49-51.

175. Базарбек А. Поиск новых структур в системе Ni-P при высоких давлениях // Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, г. Новосибирск. – 2020. – Т. 58. – С. 5.

176. Базарбек А. Системы М-P (М=Fe, Ni) и роль фосфора в ядрах планет // Сборник материалов XV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «GYLYM JÁNE BILIM», г. Нур-Султан. – 2020. – Т. 15. – С. 185-187.

177. Базарбек А.Б. Исследование структуры и стабильности фосфидов никеля при высоких давлениях / А.Б. Базарбек, Н.Е. Сагатов, Т.М. Инербаев, А.Т. Акилбеков // Вестник КазНУ. – 2020. – Т. 142. – С. 709-712.

178. Smirnov N. Ab initio calculations of structural stability, thermodynamic and elastic properties of Ni, Pd, Rh, and Ir at high pressures / N. Smirnov // Journal of Applied Physics. – 2023. – V. 134. – P. 25901-25912.

179. Theoretical study on the phase stability, elasticity, hardness and electronic structures of Ni-P compounds / J. Chen // Phase Transitions. – 2016. – Vol. 89. – P. 1078-1089.

180. Gavryushkin P.N. High-pressure phases of sulfur: Topological analysis and crystal structure prediction / P.N. Gavryushkin // Physica Status Solidi (B). – 2017. – Vol. 254. – P. 1600857-1600860.

181. Li Y. The elastic properties of hcp-Fe alloys under the conditions of the Earth's inner core / Y. Li, L. Vocadlo, J. Brodholt // Earth and Planetary Science Letters. – 2018. – Vol. 493. – P. 118-127.

182. Gavryushkin P.N. Stability of B2-type FeS at Earth's inner core pressures / P.N. Gavryushkin // Geophysical Research Letters. – 2016. – Vol. 43. – P. 8435-8440.

183. Gavryushkin P. Unbiased crystal structure prediction of NiSi under high pressure / P. Gavryushkin // Journal of Applied Crystallography. – 2015. – Vol. 48. – P. 906-908.

184. Zakharov O. Theory of structural, electronic, vibrational, and superconducting properties of high-pressure phases of sulfur / O. Zakharov, M. Cohen // Physical Review B. – 1995. – Vol. 52. – P. 12572-12578.

185. Rudin S. Predicted simple-cubic phase and superconducting properties for compressed sulfur / S. Rudin, A. Liu // Physical review letters. – 1999. – Vol. 83. – P. 3049-3052.

186. Rubin A. Meteoritic minerals and their origins / A. Rubin, C. Ma // Geochemistry. – 2017. – Vol. 77. – P. 325-385.

187. Sagatov E. Phase Relations in the Ni-S System at High Pressures from ab Initio Computations / E. Sagatov, A. Bazarbek, T. Inerbaev, et al. // ACS Earth and Space Chemistry. – 2021. – Vol. 5. – P. 596-603.

188. Базарбек А. Ab initio исследование сульфидов никеля при высоких давлениях // Сборник материалов XII Международной конференции молодых ученых и студентов, г. Бишкек. –2020. – Т. 12. – С. 348-351.

189. Базарбек А. Поиск новых кристаллических структур в системе Ni-S при высоких давлениях // Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ЭЛЕМИ», г. Алматы. – 2020. – Т. 20. – С. 190.

190. Gunnæs A. Crystal structure determination of Ag₂Ga by single crystal X-ray diffraction / A. Gunnæs // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1998. – Vol. 213. – P. 639-644.

191. Reiss P. Ab initio electronic structure of metallized NiS in the noncollinear magnetic phase / P. Reiss, S. Friedemann, F. Grosche // Physical Review B. – 2022. – V. 106. – P. 20513-20521.

192. Kamada S. Melting relationships in the Fe–Fe₃S system up to the outer core conditions / S. Kamada // Earth and Planetary Science Letters. – 2012. – Vol. 359-360. – P. 26-33.

БАЗАРБЕК А.Б.

**ЭКСТРЕМАЛДЫ ҚЫСЫМДА ТЕМІР-НИКЕЛЬ-ФОСФИДТЕРІ
МЕН НИКЕЛЬ-СУЛЬФИДТЕРІ ҮШІН АЛҒАШҚЫ ЕСЕПТЕУЛЕР**

Монография

Таралымы 40 дана
Қаріп түрі «Times New Roman»
Тапсырыс №15645

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ типографиясында басылды.
010008, Астана қаласы, Қажымұқан, 13/Б