

Вычисление плотности фоновых состояний кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ с температурной зависимостью теплоемкости с помощью параллельной MPI-программы

*Ужгородский национальный университет,
Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. жуковского «ХАИ»*

С помощью разработанной MPI-программы, которая базируется на использовании метода регуляризации, рассчитана плотность фоновых состояний для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с температурной зависимости теплоемкости. Найденные плотности фоновых состояний кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ находятся в хорошем согласовании с результатами исследования методом неупругого некогерентного рассеянии нейтронов.

Ключевые слова: халькогениды, сегнетоэлектрики, теплоемкость кристалла, кластерный метод, фазовый переход, форма кластера, размер кластера.

Введение

Важнейшей задачей физики конденсированного состояния служит исследование энергетических спектров твердых тел, в частности фоновых спектров кристалла. Одной из основных функциональных зависимостей, характеризующих фононы в кристалле, является плотность фоновых состояний (ПФС) $g(\omega)$, определяющая долю $g(\omega)d\omega$ общего числа фононов, приходящихся на интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ [1]. Для ряда задач физики твердого тела полезно знать хотя бы примерный вид функции $g(\omega)$, от структуры которой зависят многие свойства кристалла.

Прямое экспериментальное определение ПФС кристалла является в настоящее время трудоемкой, а для многих объектов и невыполнимой задачей. Так, эксперимент для определения ПФС требует использования ядерного реактора и является длительным и дорогостоящим. Этот факт делает привлекательной попытку реконструировать ПФС Бозе-системы по термодинамическим функциям, в частности с температурной зависимостью теплоемкости $C(T)$. Для системы невзаимодействующих фононов плотность состояний $g(\omega)$ связана с теплоемкостью $C(T)$ интегральным уравнением Фредгольма первого рода [2]:

$$Ax = y,$$

$$3rNk \int_a^b g(\omega)K(T,\omega)d\omega = C(T), \quad c \leq T \leq d, \quad (1)$$

где $g(\omega)$ – ПФС, $K(T,\omega) = \left(\frac{h\omega/2kT}{sh(h\omega/2kT)} \right)^2$; $K(t,\omega) = -\hbar$ – постоянная

Планка; k – постоянная Больцмана; r – число атомов в элементарной ячейке, N – число Авогадро. Интегрирование ведется на интервале $[a,b]$, где функция

$g(\omega)$ принимает ненулевые значения. Данная задача является некорректно поставленной.

В работе [3] на основании метода регуляризации предложен и обоснован метод решения, который позволяет, как показали расчеты на примере германия и платины, найти тонкую структуру искомой функции ПФС.

Все расчеты в работе [3] проводились для классических кристаллов, в которых отсутствуют фазовые переходы. В данной работе ПФС вычислена для кристаллов $Sn_2P_2S(Se)_6$, которые имеют фазовые переходы.

Методика расчетов

Расчеты ПФС для кристаллов $Sn_2P_2S(Se)_6$ проводились с помощью разработанной параллельной MPI программы, написанной на языке C, используя MPI – систему параллельного программирования с передачей сообщений, что позволяет создавать эффективные, надежные и портативные параллельные программы высокого уровня [4]. Входными данными для программы являются экспериментальные значения теплоемкости $C_\delta(T)$, среднеквадратическая погрешность δ , а также количество узлов вычислительного кластера, которые будут использоваться для расчетов.

Данная программа использует для решения интегрального уравнения Фредгольма (1) метод регуляризации, описанный в работе [3], применяя выбор параметра регуляризации в соответствии с принципом невязки, т.е. находит параметр регуляризации из уравнения

$$\rho(\alpha) \equiv \left\| AA^* z_\delta^\alpha - y_\delta \right\|^2 - \delta^2 = 0, \quad (2)$$

где α – параметр регуляризации; δ – погрешность правой части уравнения (1); A^* – оператор, сопряженный A.

В качестве стабилизирующего функционала используется стабилизатор первого порядка, т.е. $\|z\|^2 = \int_a^b (|z(s)|^2 + |z'(s)|^2) ds$.

Для нахождения решения уравнения (2) MPI-программа использует метод золотого сечения [5] на интервале $\alpha \in [0, 1]$.

На каждой итерации метода золотого сечения для вычисления значения функции $\rho(\alpha)$ (2) при фиксированном α программа вычисляет значение функции z_δ^α , решая для этого систему линейных алгебраических уравнений, которая аппроксимирует уравнения Эйлера (4) для функционала

$$M^\alpha [z] = \left\| AA^* z - y_\delta \right\|^2 + \alpha \|z\|^2: \\ (AA^*)^2 z_\delta^\alpha + \alpha z_\delta^\alpha = AA^* y_\delta \quad (3)$$

Для построения конечно-разностного аналога оператора A интегрального уравнения (1) мы использовали квадратурные формулы Симпсона. Для того, чтобы уменьшить погрешность при переходе к конечномерной аппроксимации, в данной работе размерность аппроксимации была выбрана довольно большой. Так, порядок системы уравнений в наших расчетах варьировался от 5000 до 10 000. Вычисление такой задачи даже для современных однопроцессорных

компьютеров является сложной задачей. Поэтому для вычисления решения системы линейных алгебраических уравнений $Ax = F$ данная программа использует параллельный алгоритм [4]. Согласно данному алгоритму исходная матрица коэффициентов A и вектор правых частей F разрезаны горизонтальными полосами, как показано на (рис. 1). Каждая полоса загружается в соответствующий узел кластера: нулевая полоса – в нулевой узел, первая – в первый узел и т.д., последняя полоса – в n узел. При прямом ходе матрица приводятся к треугольному виду последовательно по узлам кластера. Вначале к треугольному виду приводится строки в нулевом узле, при этом нулевой узел последовательно, строка за строкой, передает свои строки остальным узлам, начиная с первого, т.е. узлам с большими номерами, и т.д. Аналогично, последовательно по узлам начиная с последнего, по номеру узла осуществляется обратный ход. После окончания обратного хода найденные значения с каждого узла, начиная с первого, передаются в нулевой узел, в котором вычисляются значения функции $\rho(\alpha)$. Решение уравнения (2) находится с точностью до $0.000001\delta^2$, т.е. программа заканчивает работу, если нашлось такое α , при котором $|\rho(\alpha)| \leq 0.000001\delta^2$.

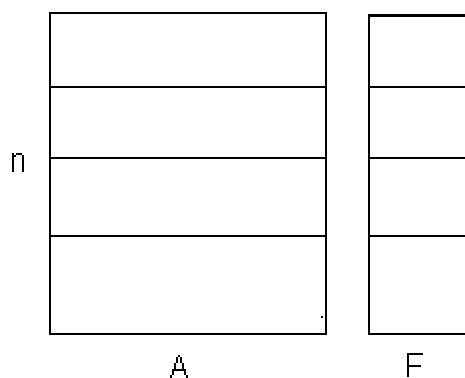


Рис. 1. Схема параллельного алгоритма решения СЛАУ методом Гаусса

Результаты расчетов и их обсуждение

Для проверки вычислительной эффективности MPI-программы сначала были проведены тестовые расчеты ПФС с "идеально" определенной теплоемкостью $C_{идеал}(T)$ (см. рис. 1), которую мы вычислили путем подставления в уравнение (1) ПФС кристалла $Sn_2P_2S_6$, которая была найдена методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов [6].

На рис. 2 и 3 показаны результаты MPI-программы, когда порядок матрицы A равен 5000 и 10 000 соответственно. Здесь в качестве экспериментальных значений теплоемкости мы принимали значения $C_{идеал}(T)$. Как видно, результаты вычисления ПФС, полученные по разработанной программе, хорошо согласуются с реальными при "идеально" определенной теплоемкости $C_{идеал}(T)$. Отметим, что результаты расчетов, когда порядок матрицы равен 10 000, лучше согласуются с экспериментальными значениями ПФС. В этом случае значительно лучше видна тонкая структура ПФС. Как показали расчеты, при дальнейшем увеличении порядка матрицы уменьшение погрешности определение ПФС очень незначительно.

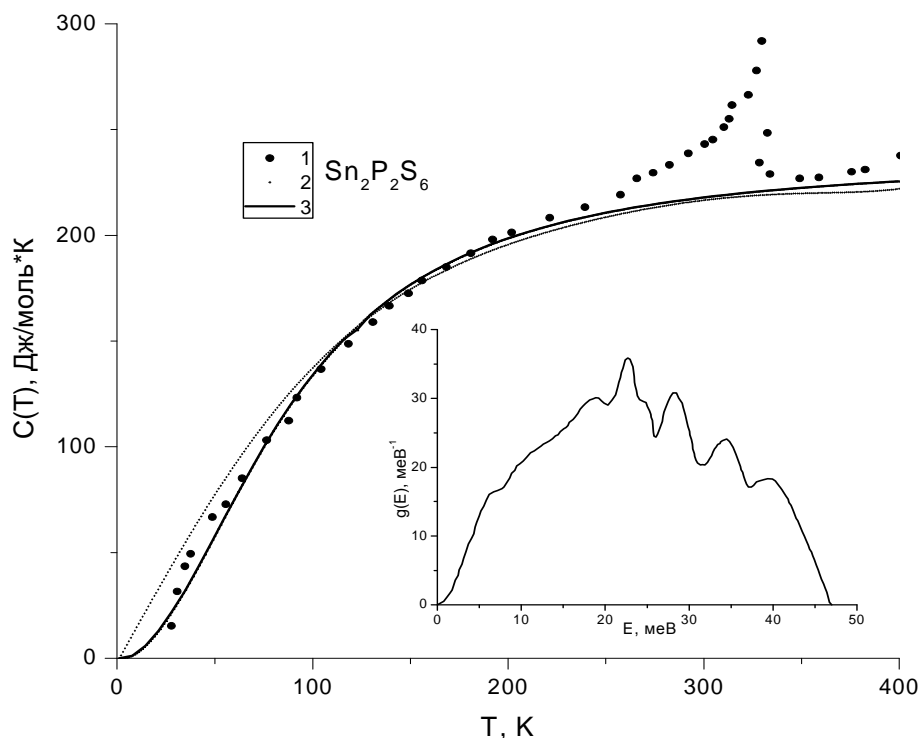


Рис. 2. Теплоемкость кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – экспериментальные значения $C_p(T)$; 2 – ab initio расчет в кластерном приближении (на вкладке ПФС кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – теплоемкость найденная методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.); 3 – теплоемкость ("идеальные" значения теплоемкости), вычисленная с помощью ПФС

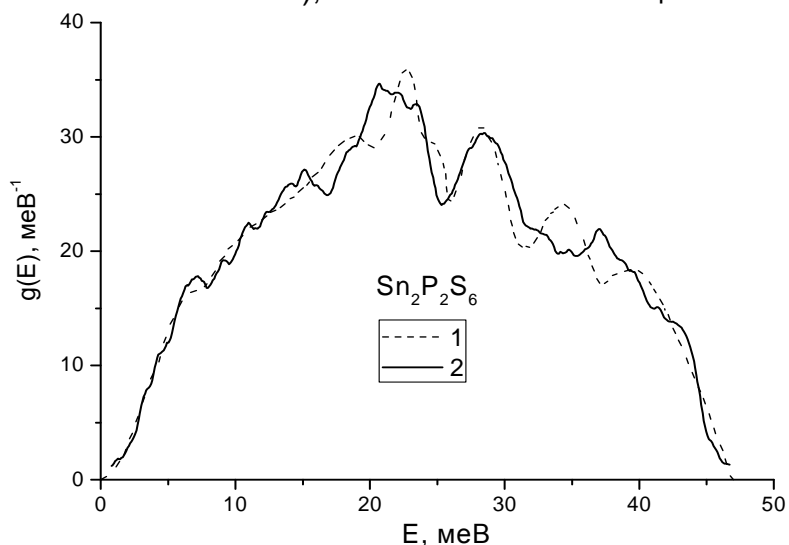


Рис. 3. ПФС для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1– экспериментальная кривая 2 – результат вычисления ПФС с помощью MPI–программы (порядок матрицы равен 5000)

Следующим этапом было вычисление ПФС с помощью разработанной программы из реальных экспериментальных значений теплоемкости кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ при постоянном давлении $C_p(T)$, относительная погрешность определения которых составляет 1%. Как видно из рис. 4, абсолютные значения экспериментально определенной теплоемкости $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $C_p(T)$ [6] вдали от

фазового перехода хорошо согласуется с $C_{идеал}(T)$. Для вычисления гармоничной составляющей $C_v(T)$ с использовалась формула [7]

$$C_v(T) = C_p(T) - V\beta^2 B_T T - \Delta C_v(T) - C_v^{ang}(T) - C_{el}(T), \quad (4)$$

где V – экспериментальные значения молярного объема; β – изобарный коэффициент объемного термического расширения; B_T – изотермический модуль всестороннего сжатия;

$\Delta C_v(T)$ – погрешность приведения теплоемкости при постоянном объеме $C_v(T)$, которая соответствует объему $V(T)$, до значений при фиксированном объеме $V(0)$; $C_v^{ang}(T)$ – ангармоническая составляющая теплоемкости кристалла при постоянном объеме; $C_{el}(T)$ – электронная составляющая. Как показали наши расчеты, все эти составляющие при температурах (25–220K) не превышают в сумме 0.1%. С целью определения гармонического значения теплоемкости в окрестности фазового перехода проведены *ab initio* расчеты удельной теплоемкости кластера $Sn_{56}P_{56}S_{168}$ с использованием программного комплекса GAMESS [8] и метода статистической термодинамики в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор". Методику расчета энергии и конструирования кластеров кристаллов $Sn_2P_2S_6$ описано в работе [9]. Как

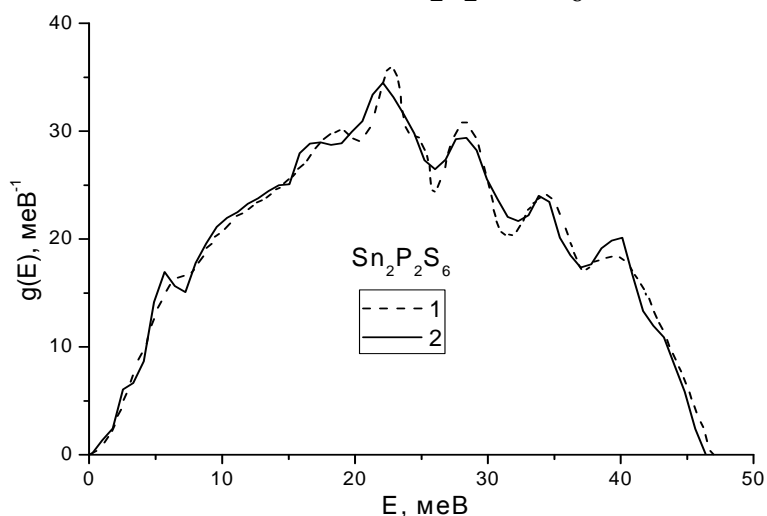


Рис. 4. ПФС для кристалла $Sn_2P_2S_6$. 1– экспериментальная кривая; 2 – результат вычисления ПФС с помощью MPI–программы (порядок матрицы равен 10 000)

видно из рис. 1, $C_{идеал}(T)$ в интервале температур 200 – 400 К практически совпадает с теплоемкостью, которая рассчитана из первых принципов. Имеющиеся расхождения в значениях теплоемкости при низких температурах можно объяснить использованием кластерного приближения, а именно избыточной теплоемкостью кластера за счет дополнительного вклада поверхностных мод в фононный спектр кластера. Таким образом, в качестве $C_v'(T)$ взято экстраполированные данные $C_v(T)$, рассчитанные по формуле (6) при $T < 200K$, а при $T > 200K$ – результаты *ab initio* расчетов. Аналогичная процедура

конструирования $C_v'(T)$ проведена и для $Sn_2P_2Se_6$.

На рис. 5 показаны результаты вычисления ПФС из $C_v'(T)$ с помощью MPI - программы. Как видно, ПФС, рассчитанные по температурной зависимости теплоемкости $C_v'(T)$ для кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2Se_6$, хорошо воспроизводит основные характеристики ПФС.

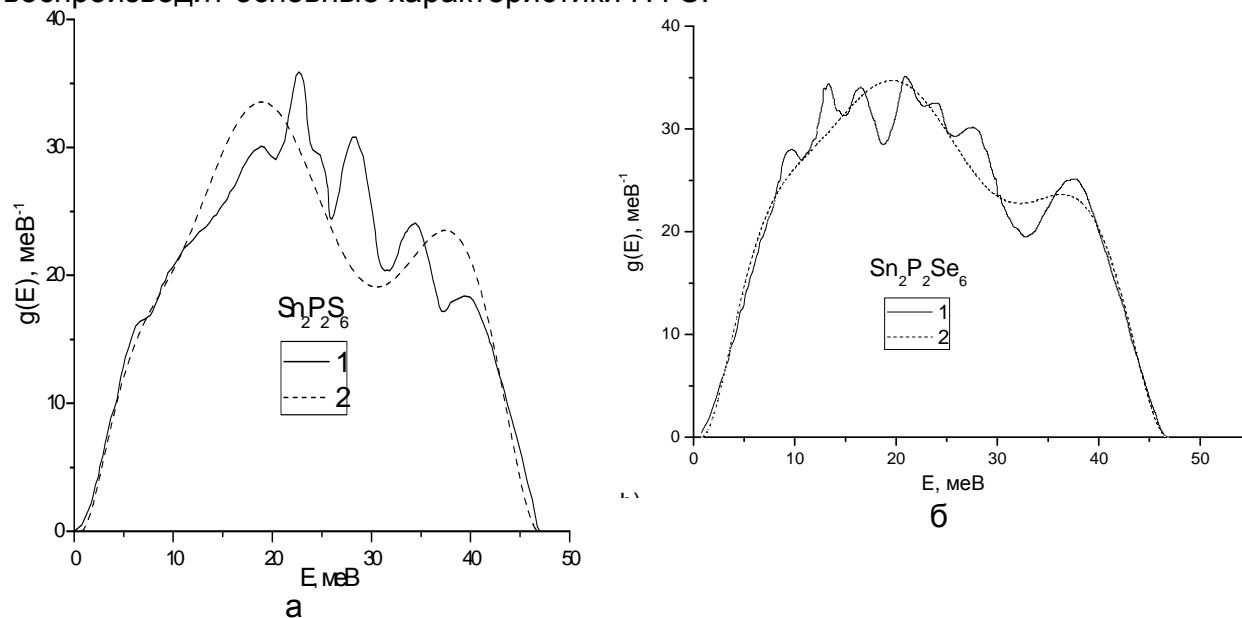


Рис. 5. ПФС для кристаллов $Sn_2P_2S_6$: 1 – эксперимент, 2 – результат вычисления MPI - программы ПФС

Выводы

Разработана параллельная MPI-программа для вычисления ПФС с температурной зависимостью теплоемкости. Вычисленные ПФС и теплоемкость $C_v'(T)$ для кристаллов $Sn_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2Se_6$ находятся в хорошем согласовании с результатами исследования методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов. Разработанный пакет программ можно применять для вычисления ПФС по температурной зависимости теплоемкости для конденсированных систем.

Благодарность

Авторы выражают благодарность член-корреспонденту НАН Украины Морозову А.А. и академику НАН Украины Сергиенко И.В. за содействие и помощь при проведении расчетов на кластере ИК НАН Украины

Список литературы

1. Райсленд Дж. Физика фононов/ Дж. Райсленд – М.: Мир, 1975.
2. Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки/ Х. Бетгер. – М.: Мир, 1986.
3. Коршунов В.А. Определение энергетического спектра Бозе - системы по

- термодинамическим функциям/ В.А. Коршунов, В.П. Танана// Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1978.Т. 18. № 6,
4. Корнеев В.Д. Параллельное программирование в MPI/ В.Д. Корнеев. – Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2002.
 5. Бахвалов Н.С. Численные методы/ Н.С. Бахвалов. – М.: Наука, 1975.
 6. Семак Д.Г. Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів / Д.Г. Семак В.М. Різак, І.М. Різак. –Ужгород: Закарпаття, 1999.
 7. Г.Лейбфрид. Теория ангармонических эффектов в кристаллах/ Г.Лейбфрид, В. Людвиг – Иностран. лит., М.: 1963.
 8. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system// J. Comput. Chem.– 1993.– V. 14.– P. 1347-1363.
 9. Різак І.М. Ab initio розрахунки електронних і коливальних спектрів сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / І.М. Різак, О.І. Чобаль, В.М. Різак // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія Фізика.– 2007.– №19. – С. 26-31.

Рецензент: д-р техн. наук, ст. науч. сотр., гл. науч. сотр. Е. Н. Бут,
ИПмаш НАН Украины, Харьков.

Поступила в редакцию 04.12.09

Вирахування щільності фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з температурної залежності теплоємності за допомогою паралельної MPI-програми

За допомогою рохробленої MPI-програми, яка базується на використанні методу регуляризації, розраховано щільність фононних станів для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з температурної залежності теплоємності. Знайдені щільності фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ знаходяться в хорошому узгодженні з результатами дослідження методом непружного некогерентного розсіяння нейтронів.

Ключеві слова: халькогеніди, сегнетоелектрики, теплоємність кристалла, кластерний метод, фазовий перехід, форма кластера, розмір кластера.

Calculation of phonon density of states of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystal from temperature dependence of heat capacity with the help of MPI-program

Calculation of phonon density of states of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystal from temperature dependence of heat capacity using created MPI-program which is based on the method of regularization has been realized. Found phonon density of states of crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ are in good agreement with the results of studies using inelastic incoherent neutron scattering.

Keyword: chalcogenides, ferroelectrics, thermal capacity of crystal, cluster method, phase transition, cluster form, cluster size.