

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Бычков Максим Евгеньевич

Коллективные электронные колебания в магнитных системах

Специальность 01.04.02 - «Теоретическая физика»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2021

Работа выполнена на кафедре квантовой статистики и теории поля физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель - Савченко Александр Максимович
доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой статистики и теории поля физического факультета ФГБОУ ВО «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты - Борисов Анатолий Викторович
доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики физического факультета ФГБОУ ВО «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»

Иноземцева Наталья Германовна
доктор физико-математических наук, профессор кафедры распределительных информационно-вычислительных систем ГБОУ ВО МО «Университет Дубна»

Шарафуллин Ильдус Фанисович
кандидат физико-математических наук, и.о. директора Физико-Технического Института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Защита состоится 29 ноября 2021 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.01.06 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 2, физический факультет, ауд. 4-46.

E-mail: ff.dissovet@gmail.com

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С информацией о регистрации участия в защите и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/401113226/>

Автореферат разослан « » октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МГУ.01.06 доктор физико-
математических наук
профессор

П.А. Поляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Актуальной задачей современной теоретической физики является исследование свойств квантовых упорядоченных систем большого числа частиц. Одной из важнейших характеристик таких систем, проявляющихся во всех взаимодействиях, являются спиновые флуктуации. Таким образом, спектр спиновых флуктуаций, совместно с фононным взаимодействием, дает возможность находить особенности коллективных, сильно коррелированных взаимодействующих мод и определять свойства макроскопических параметров веществ.

Цели и задачи работы Целью работы было получить на основе теоретического подхода возможное обобщение для критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c из теории Бардина-Купера-Шриффера, а также построить на основе решения уравнения Шредингера для многочастичной системы численный алгоритм исследования макро- и микроскопических характеристик вещества из общих принципов.

Научная новизна заключается в новых, полученных в рамках диссертационной работы, результатах, а именно: в общем решении для энергетической щели Δ для системы типа сверхпроводник; полученной величине энергетического барьера переходного состояния для кинетической схемы взаимодействий водорода с кислородом; построенных с помощью численно теоретических методов колебательно-вращательных спектров молекул SF_6 с высокой точностью.

Теоретическая и практическая ценность заключается в возможности использовать полученные результаты для исследования новых систем с другим элементным составом. Важно подчеркнуть, что предложенные алгоритмы могут быть расширены на системы с любым химическим составом, в том числе могут быть использованы для постановки новых конкретных экспериментальных задач.

Методология и методы исследования Для всех исследуемых систем в диссертационной работе строится модельный гамильтониан, содержащий кинетическое слагаемое и слагаемое, описывающее электрон-электронное взаимодействие. Полная энергия системы находится путем решения задачи на собственные значения для уравнения Шредингера. Для задачи по поиску свойств сверхпроводящего состояния все шаги выполняются аналитически, во всех остальных случаях численно. Волновая функция многоэлектронной системы при этом представляется в виде разложения или по одноэлектронным функциям, или по специальным базисам. Затем, в зависимости от задачи, используя выражение для полной энергии системы, находятся необходимые характеристики системы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Построено решение уравнения для энергетической щели в спектре возбуждений электронов кристалла, показывающее, что спин-фононное взаимодействие может быть ответственно за рост критической температуры T_c в смысле обобщения низкотемпературного подхода Бардина-Купера-Шриффера
2. На основе метода прямоугольных ям получено явное выражение для критической температуры, обобщающее результаты низкотемпературного формализма.
3. На поверхности потенциальной энергии с помощью численных методов рассчитаны энергетические характеристики возможных реакций взаимодействия молекулярного водорода в окислительной среде.
4. Полученное значение энергии переходного состояния для реакции Семёнова свидетельствует о необходимости включения этой реакции в кинетическую схему.
5. Метод расчетов на основе построения матрицы Гессе не может служить надежным инструментом построения колебательных характеристик при количественных расчетах молекулярных систем.
6. Алгоритм на основе методов молекулярной динамики, в отличие от формализма, построенного на основе матрицы Гессе, позволяет строить спектры возбужденных состояний молекул с высокой точностью на основе общих приближений.

Степень достоверности результатов и апробация работы Основные идеи и положения работы изложены в 7 публикациях автора, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 01.04.02 - теоретическая физика. В написанных в соавторстве работах все результаты, представленные в диссертации, получены лично Бычковым М.Е. Степень достоверности полученных результатов определяется строгими математическими постановками решаемых задач, математическим обоснованием методов и алгоритмов их решения, а также использованием общепризнанных научных методов.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, двух частей, разбитых на шесть глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации - 101 страница, диссертация содержит 39 рисунков, 6 таблиц, список литературы включает в себя 98 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Часть 1 диссертационной работы посвящена вопросу возможного теоретического описания высокотемпературной сверхпроводимости, который является одним из самых актуальных и нерешенных разделов современной теоретической физики. Модель Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) [1] с достаточно высокой точностью предсказывает экспериментальное открытие веществ с критической температурой вплоть до $40K^\circ$, хотя большая часть известных на момент создания теории веществ обладали близкой к нулю критической температурой. До 1986 года самой высокой критической температурой, равной $23K^\circ$, обладал сплав Nb_3Ge , что являлось скорее исключением из правил, так как такой показатель температуры сильно выбивался из уже известных данных. Однако, в 1986 году И. Беднорцем и К. Мюллером был открыт сверхпроводник на основе оксидов меди, лантана и бария $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ с критической температурой $35K^\circ$, затем был получен сплав $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ с $T_c = 40K^\circ$ [2], что дало повод для ввода нового понятия «высокотемпературный сверхпроводник» или ВТСП. Вскоре после этого были синтезированы сплавы с критической температурой вплоть до $130K^\circ$ [3], что, очевидно, не соответствовало существующей теории. Семейство керамик обладает самыми высокими средними среди веществ семейства показателями критической температуры T_c . Принято считать, что существование ВТСП в керамиках обусловлено наличием хорошо разделяемых слоёв оксида меди. Данная гипотеза подтверждается анализом ВТСП на основе железа, так как вещества из этого семейства также обладают слоистой структурой.

Стоит отметить, что механизм связи между слоями оксида меди и T_c до конца не ясен. Н.Н.Боголюбовым было показано, что представление о коллективных электронных возбуждениях как куперовских парах является концептуально важным первым приближением, но оно не может быть абсолютизировано, и, вообще говоря, мы имеем дело с коллективными возбуждениями всего электронного конденсата как целостной системы. Если в низкотемпературном случае спаривание осуществляется за счёт электрон-фононного взаимодействия, то механизм спаривания электронов в высокотемпературном случае остаётся открытым вопросом. В данной работе на роль этого механизма выдвинуты спиновые флуктуации совместно с фононным механизмом. Существует ряд экспериментов над сплавами вида $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, в которых при примесях $x \geq 0.02$ происходит исчезновение дальнего антиферромагнитного порядка [4], а последующее рождение сверхпроводящего состояния сопровождается наличием спиновых флуктуаций. Наличие данных флуктуаций может быть объяснено разрушением дальнего порядка, и было бы логичным предположить наличие этих флуктуаций далее в сверхпроводящем состоянии.

В главе 1.1 рассмотрен модельный случай на основе гамильтониана Фрёлиха [5]. В простейшем рассмотрении теории металлов электроны проводимости

можно считать свободными, а взаимодействие с атомной решёткой может быть выражено как испускание и поглощение некоторых квантов колебаний. Для учёта различных электронных корреляционных эффектов требуется несколько расширить модельное взаимодействие. Модель Фрёлиха, основы которой используются в данной работе, постулирует, что электроны могут испускать и поглощать некоторые виртуальные фононы, что приводит к взаимодействию между самими электронами. Несмотря на существенное упрощение модельного взаимодействия, ожидается, что электроны будут вести себя как сверхтекучая жидкость, а упругое рассеяние на атомах решётки, которое при конечных температурах ведёт к остаточному сопротивлению, будет отсутствовать.

В главе 1.2 к модельному гамильтониану на основе подхода Фрёлиха добавляется механизм спин-фононного взаимодействия – электрон-электронное спаривание может быть объяснено взаимодействием колебаний решётки и спиновых флуктуаций электронов проводимости. Иными словами, электроны могут взаимодействовать друг с другом путём обмена некоторыми квазичастицами, представляющими собой квант связанных колебаний ионов кристаллической решётки с периодическими спиновыми флуктуациями электронов. Таким образом, полный гамильтониан системы может быть представлен в виде:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_s + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{s-ph} = \\ &= \int dx \left[\frac{\hat{m}_z^2}{2\chi} + \frac{\alpha_s}{2}(\Delta\hat{A}_{\nu z}^2) - J_0\delta\hat{\Omega}^2 + \frac{\hat{p}_\nu^2}{2\rho} + \frac{1}{2}\lambda\hat{u}_{iv}^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hat{p}'_\nu}{\rho}\hat{m}_z\delta_{\nu'\nu}(\Delta\hat{A}_{\nu z}) + \frac{\chi}{2\rho^2}p_{\nu'}p_{\nu''}\delta_{\nu'\nu_1}\delta_{\nu''\nu_2}(\Delta\hat{A}_{\nu z}^2) \right].\end{aligned}$$

Затем, после процедуры вторичного квантования и u - v преобразования Боголюбова, полный модельный гамильтониан системы сводится к диагональному виду:

$$\hat{H} = \sum_{k,\nu=1,2} \omega_{\nu ck} \hat{b}_{k\nu}^+ \hat{b}_{k\nu} + \sum_k \varepsilon_{ks} \hat{c}_{kz}^+ \hat{c}_{kz} + \sum_k \varepsilon_{k3} \hat{d}_{k3}^+ \hat{d}_{k3},$$

где ε_{ks} и ε_{k3} - частоты связанных спин-фононных колебаний. Так как в диагонализированном гамильтониане совершается переход к новым операторам рождения-уничтожения, то имеет смысл говорить уже о квазимагнонах (операторы $\hat{c}_{kz}^+$ и $\hat{c}_{kz}$) и квазифононах (операторы $\hat{d}_{k3}^+$ и $\hat{d}_{k3}$).

В главе 1.3 аналитически исследуется общее решение для интегрального уравнения на энергетическую щель в спектре возбуждения электронов системы.

$$\Delta(\varepsilon) = \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon'} Q(\varepsilon', \varepsilon) th\left(\frac{\varepsilon'}{2kT}\right) d\varepsilon',$$

где $Q(\varepsilon', \varepsilon)$ - ядро, полученное на основе модельного гамильтониана, указанного выше, а T - искомая функция температуры. Можно отметить, что в ядро,

которое несёт в себе всю «физику» поставленной задачи, входит переплетение операторов $\hat{d}$ и $\hat{c}$, а также соответствующие этому переплетению функции u и v унитарного преобразования. Это можно объяснить тем, что само унитарное преобразование, формально необходимое только для диагонализации модельного гамильтониана, в процессе переплетения операторов также привносит идею спин-фононного взаимодействия. Гипотезой работы служит утверждение, что по известной величине запрещенной зоны в спектре возбуждений электронов, то есть, по величине энергетической щели Δ , возможно предсказывать величину критической температуры для соответствующего материала.

Для указанного модельного ядра удастся найти решение общего характера для оценки величины Δ в резонансной области. Хотя само по себе такое общее решение является, несомненно, успехом подхода, особенно учитывая тот факт, что удастся связать полученный результат с известным результатом теории Бардина-Купера-Шриффера, получение явной зависимости для критической температуры T_c , используя итоговое выражение для щели Δ , представляется невозможным. Можно отметить, что полученное решение качественно соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям - при увеличении параметра связи ξ , согласно полученной теории, растут ветви частот связанных спин-фононных колебаний, что влечёт за собой уменьшение значения резонансных частот ω_p , которые, в свою очередь, влияют на увеличение ширины энергетической щели Δ . Увеличение ширины энергетической щели Δ , в свою очередь, влечёт за собой рост критической температуры T_c . Таким образом, можно сказать, что качественно выдвинутая модель позволяет теоретически объяснить увеличение критической температуры T_c у ряда веществ.

Так как явной зависимости для критической температуры T_c получить не удалось, в главе 1.4 предпринята попытка использовать метод прямоугольных ям, позволяющий разбить интервал интегрирования в уравнении на Δ на подинтервалы с последующей аппроксимацией ядра на этих интервалах некоторыми функциями. В данной работе было предложено взять три интервала разложения, что является новым подходом: $(0, \omega_D)$, на котором основной вклад в ядро дает фононная система; (ω_D, ω_s) , в котором преобладает спиновая система и ее взаимодействие с фононной; (ω_s, ω_c) , характеризующий кулоновское отталкивание электронов. Метод прямоугольных ям, несмотря на свою простоту и некоторую грубость в аппроксимации ядра $Q(\varepsilon', \varepsilon)$ уравнения для энергетической щели Δ , позволил найти итоговое выражение для критической температуры T_c , обладающее узнаваемой структурой и обобщающее известное выражение для критической температуры теории Бардина-Купера-Шриффера.

$$T_c = \frac{1,14\hbar\omega_D}{k} \exp \left[-\frac{\varphi}{\mu + \lambda_0\phi} \right],$$

где функции φ и ϕ - сложные нелинейные функции частот.

Полученные аналитические выражения, безусловно, представляют интерес для дальнейшего изучения, однако, сложность входящих в результаты функций, а также нелинейных зависимостей от начальных параметров системы значительно затрудняет построение логической связи между конечным значением критической температуры T_c и характеристиками изначальной кристаллической решетки – строением узлов решетки, симметрией кристалла, электронной плотностью в системе. Далее, **в части 2** диссертационной работы рассматриваются современные квантово-химические численные методы для теоретического расчета характеристик системы на основе электронного гамильтониана, что позволяет из начальных данных, геометрии и элементного состава вещества, на основе первых принципов находить сложные параметры системы.

В главе 2.1 последовательно разобраны использованные в диссертации теоретические алгоритмы - метод Хартри-Фока, теория функционала плотности и квантовый метод Монте-Карло. Каждый из этих методов имеет свои приближения, преимущества и недостатки.

Метод Хартри-Фока представляет собой приближенный метод решения стационарного уравнения Шредингера, в котором описание многоэлектронной системы сводится к решению задачи в некотором усредненном самосогласованном внешнем поле, создаваемым частицами системы [6]. Гамильтониан системы $\hat{H}$, в таком случае, включает только кинетическую энергию электронов, притяжение электронов к ядрам атомов и отталкивание электронов между собой. При этом оказывается возможным разделить систему на электрон-нуклонную часть $\hat{h}$, представляющую собой сумму кинетической энергии электронов и потенциальной энергии притяжения к ядру, и электрон-электронную часть гамильтониана системы $\hat{G}$, представляющую собой энергию кулоновского взаимодействия электронов между собой. Волновая функция Хартри $\Psi(q_i)$, где $q_i = (r_i, \sigma_i)$ совокупность пространственных и спиновых переменных электрона i , представляет собой матрицу из одноэлектронных функций ϕ_i , также называемую определителем Слэтера, [7]. Метод Хартри-Фока не позволяет исследовать системы существенно большого числа частиц, а также достаточно сложно расширяется на модели с периодическими граничными условиями, однако, практически всегда волновая функция метода является начальным приближением к более точным методам.

Также в этой главе описываются основные положения теории функционала плотности (Density functional theory, DFT) [8] – алгоритм, активно использующийся в научной литературе для исследования характеристик сложных систем и кристаллов. Согласно теории функционала плотности, свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности $n(r)$. Эта скалярная функция трех переменных определяет всю информацию об основном состоянии и спектре возбуждений. Электронная плотность $n(r)$ основного состояния многоэлектронной системы, находящейся

во внешнем поле V_{ext} , однозначно, то есть с точностью до некоторой несущественной постоянной, определяет этот потенциал. Так как электронная плотность определяет так же и число частиц в системе, она определяет и полный гамильтониан системы. Таким образом, электронная плотность определяет все свойства, получаемые путем решения уравнения Шредингера, а ожидаемое значение любой наблюдаемой L для системы в основном состоянии представляет собой функционал точной электронной плотности основного состояния:

$$\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = L[n(r)].$$

Определяющую роль в теории функционала плотности играет выбор аппроксимации поведения обменно-корреляционной энергии и выбор набора базисных функций. При этом, не существует единого универсального вида такого потенциала и для каждой модельной системы необходимо проводить дополнительное исследование на адекватность выбранного расчетного приближения.

Квантовые методы Монте-Карло [9], в свою очередь, также позволяют численно находить собственные значения и собственные векторы электронного гамильтониана. В работе рассмотрены два метода – вариационный метод Монте-Карло (VMC) и диффузионный метод Монте-Карло (DMC). Хотелось бы отметить, что эти методы на бумаге являются наиболее перспективными, так как точность результатов зависит не столько от начальных приближений, сколько от продолжительности цикла численной симуляции системы. При этом, с точки зрения теоретических основ, алгоритм сильно зависит как от метода Хартри-Фока, так и от метода теории функционала плотности – для получения результатов по циклу DMC, позволяющему получать точные оценки энергетических характеристик системы, необходимо знать волновую функцию цикла VMC, для которого начальными условиями служит пробная волновая функция либо из результата расчетов по методу Хартри-Фока, либо из цикла вычислений по теории функционала плотности.

В главе 2.2 части 2 диссертационной работы рассмотрены примеры использования квантово-химических алгоритмов для расчета электронных характеристик различных систем. Необходимо заметить, что все рассмотренные в диссертационной работе задачи, включая аналитическую часть про сверхпроводящие материалы, объединяет единая методика исследования систем:

- строится модельный гамильтониан системы, причём особое внимание уделяется слагаемым электрон-электронного взаимодействия;
- выписывается уравнение Шредингера;
- для волновых функций создаётся некоторое разложение по пробным или более удобным функциям – в случае задачи про сверхпроводимость это

композиция из детерминанта Слэттера и функций колебательной подсистемы, в случае исследования процессов взаимодействия водорода с кислородом это некоторый базисный набор, в случае расчета колебательно-вращательных спектров это сложная суперпозиция плоских гауссовых волн и базисного набора;

- вариационной задачей находятся собственные значения гамильтониана;
- гамильтониан диагонализуется;
- строится полная энергия системы;

Затем, имея информацию о полной энергии системы, исследуются различные характеристики - вид критических параметров в случае исследования сверхпроводящего материала, характеристики переходного состояния в случае водородных реакций, положение некоторых эффективных центров в случае молекулярной динамики.

С помощью методов Хартри-Фока рассматриваются реакции с участием молекулярного кислорода, которые в классической химии чрезвычайно важны и на уровне классических теорий досконально изучены. Однако, если говорить об описании этих процессов с точки зрения теоретических первичных принципов, используя методы квантовой теории, единого мнения о характеристиках этих реакций не существует. Так, например, если рассматривать кинетические характеристики процесса взаимодействия молекулярного водорода с кислородом только с термодинамической точки зрения, то возможны всего два пути реакции – с образованием молекулы воды, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, или с образованием молекулы пероксида водорода, $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Если же рассматривать этот процесс как взаимодействие атомов водорода, составляющих молекулярный комплекс H_2 , с атомами кислорода, составляющих молекулярный комплекс O_2 , то можно выделить более 20 различных промежуточных молекулярных комплексов и переходных состояний с участием различных компонент и высокореакционных радикалов. Кроме того, существует возможность для развития разветвлённого цепного процесса – лавинообразной реакции с выделением тепла - спонтанного детонационного превращения.

В работе [10] установлено, что экспериментально измеренные времена индукции водородно-кислородной газовой смеси при относительно низких температурах и высоких давлениях значительно расходятся с данными предварительных теоретических расчётов: расчётная оценка времени индукции более чем в 200 раз меньше экспериментального значения. Как указано в работе [11], эффект резкого уменьшения времени индукции газовых смесей водорода с кислородом в экспериментах по сравнению с расчётными величинами связан со значительным отклонением функции распределения по импульсам молекул водорода от максвелловского вида. Функция распределения, согласно более точной

теории работ [11, 12], имеет степенную зависимость от импульса частицы в области высоких значений импульса, в асимптотической области. Это отклонение становится значительным для высоких давлений газовой смеси и относительно низкой температуры: ниже 1000° К . Важную роль при этом начинает играть, фактически становится необходимой, реакция Семенова, $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$, имеющая минимальную величину энтальпии в кинетической схеме взаимодействий водорода с кислородом. Однако, в большинстве работ по тематике данная реакция представляется недоступной для реализации в силу существования значительного энергетического барьера переходного состояния [13, 14]. При этом, в работе [15] было показано, что учет квантовых поправок именно для этого канала оказывает наибольшее влияние на скорость протекания реакции. Таким образом, возникла необходимость анализа энергетических характеристик переходных состояний этой реакции и возможность её учёта в стандартной кинетической схеме взаимодействий водорода с кислородом, что было проделано в данной диссертационной работе методом Хартри-Фока.

Полученное в рамках диссертационного исследования значение для величины энергии переходного состояния $E_r \approx 1.55 \text{ eV}$ (35.6 ккал/моль), согласуется с использованным в работе [11] значением в 1.27 eV (29.2 ккал/моль), введенного из чисто теоретических соображений как гипотетическая величина энергии реального активационного комплекса, для которого было показано хорошее совпадение расчетных оценок по теории квантовых поправок с экспериментальными данными, в том числе с данными работы [10]. Необходимо отметить, что значения параметра E_r , полученные в данном исследовании, заметно меньше оценок, сделанных в других работах по схожей тематике. Так, например, в работе [16] указывается значение $E_r \approx 50 \text{ ккал/моль}$, а в работе [13] для параметра E_r приводится оценка в $\approx 100 \text{ ккал/моль}$.

Алгоритм исследования характеристик систем, использованный для расчета энергетического барьера, хотя и позволяет находить довольно широкий диапазон параметров, оказывается существенно зависимым от выбора базиса разложения многоэлектронной волновой функции Ψ и для каждого конкретного исследования требуется проводить тестовые расчеты для оценок влияния вида базисных наборов на итоговый результат расчетов. Квантовые методы Монте-Карло предполагаются лишенными таких недостатков и при достаточном времени симуляции должны достигать более высоких показателей точности. Результаты вычислений с помощью пакета QMCPACK [17] в рамках диссертационной работы были проверены на известных молекулах HF , HBO_2 , HNO_3 , C_5H_{10} , выбранных в таком порядке для того, чтобы отследить работу алгоритма сначала на совсем простой молекуле HF , а затем, постепенно увеличивая сложность системы, проверить работу методов на более тяжёлых элементах. В рамках работы было показано, что алгоритм расчета с помощью квантовых методов Монте-Карло действительно существенно улучшает оценки как методов

Хартри-Фока, так и расчетов по теории функционала плотности. Однако, для численного моделирования систем с большим числом электронов данный алгоритм оказался неподходящим - для стабильной работы необходимо проводить дополнительную оптимизацию волновых функций и расчет множителей Ястрова для каждого атома, что само по себе представляет целое научное исследование для большой атомарной системы.

С помощью теории функционала плотности сначала исследуется энергия системы и стабильность крупных молекулярных соединений из семейства фуллеренов, выступающего в качестве тестового расчета для дальнейшего изучения построения теоретических колебательно-вращательных спектров молекул на основе данных об электронной плотности системы.

В рамках данной диссертационной работы основное внимание уделено гексафториду серы SF_6 . В литературе можно встретить большое количество работ [18–26], посвящённых как теоретическому расчёту, так и экспериментальному анализу различных характеристик данной молекулярной системы. Наибольший интерес представляет анализ колебательно-вращательного спектра кластеров SF_6 , а именно полосы частот, соответствующей колебательной моде $\nu_3 \sim 947\text{ см}^{-1}$ мономера SF_6 [22], так как данная мода находится в инфракрасном диапазоне и может быть возбуждена с помощью лазерного излучения в экспериментах по диссоциации и изотопному расщеплению.

В работах [18, 19] построен межмолекулярный потенциал взаимодействия, учитывающий дипольные корреляционные эффекты, на основе которого проведён анализ структуры и колебательно-вращательного спектра простейших кластерных структур SF_6 , в числе которых димер $S^{(32)}F_6-S^{(32)}F_6$. Согласно этим работам, подчёркивающим экспериментальные данные из работ [23, 24], колебательная мода ν_3 в кластерных системах претерпевает расщепление. При этом замечено, что один из пиков смещается в область низких частот, в то время как остальные пики, в зависимости от размера рассматриваемого кластера, сдвигаются в область высоких частот. В работах [25, 26] проведён экспериментальный спектральный анализ многомолекулярных систем SF_6 с учётом присутствия в образце натуральной примеси изотопов серы. Колебательно-вращательный спектр строится для всего образца в целом, с выделением частот, соответствующих модам ν_3 молекул с различным изотопом. Важно, что при экспериментальном расчёте невозможно зафиксировать структуру кластеров, входящих в образец, а полученный спектр имеет вклад как от мономерных молекул, так и от димеров, тримеров и т.д. Таким образом, в рамках данной работы была поставлена задача получения расчётного колебательно-вращательного спектра свободных димеров SF_6 с учётом возможного присутствия в системе наиболее распространённых изотопов серы.

Теоретическое построение колебательно-вращательного спектра системы может быть выполнено с помощью одного из двух видов методик - через решение

стационарного уравнения Шрёдингера или посредством использования данных молекулярной динамики. Под решением стационарного уравнения Шрёдингера понимается анализ нормальных колебаний молекулы путём построения дискретного спектра - или с помощью решения колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера, или используя матрицу Гессе. Важно отметить, что упомянутые ранее теоретические работы выполнены как раз с помощью анализа нормальных колебаний. Методика построения матрицы Гессе предполагает расчёт энергии основного состояния с высокой точностью, так как малые ошибки в оценке существенно влияют на вид матрицы вторых производных и, как следствие, на собственные значения и соответствующие им частоты. Для ряда молекул, например, с атомами тяжёлых металлов, поиск энергии основного состояния с заведомо высокой точностью может представлять значительную вычислительную трудность. Кроме того, расчёт энергии основного состояния проводится в приближении нулевой температуры, тогда как молекулы при конечных температурах могут обладать некоторой конформационной динамикой. Наиболее ярко это может быть заметно при расчёте и анализе белковых структур и некоторых органических молекул. Приближение гармонического осциллятора, в свою очередь, также можно считать недостатком метода - даже для простых молекул учёт ангармонических поправок может значительно усложнить вид спектра. Можно отметить, что использование решений колебательно-вращательного уравнения Шрёдингера позволяет обойти, как минимум, требование гармонического приближения, однако, решение такого уравнения с ангармоническими поправками для многоатомной системы с большим числом электронов представляет собой отдельную расчётную задачу со своими трудностями.

Существует несколько способов получения данных о временной зависимости дипольного момента исходя из результатов цикла молекулярных расчётов - с помощью фаз Берри [27] или через схему максимально локализованных функций Ванье [28]. Фазы Берри дают величину полного дипольного момента в моделируемом объёме, что не позволяет эффективно рассчитывать более одной молекулы за один цикл вычислений, в то время как схема функций Ванье не имеет ограничений на число молекул в исследуемом объёме и подходит как для моделирования отдельно взятой молекулы, так и для исследования сложных многосоставных систем - молекулярных кластеров, молекул в растворителях и т.д.

В схеме Ванье каждой паре электронов может быть приписан некоторый центр Ванье r_j , так что полный дипольный момент может быть выражен в виде:

$$\mu = -2e \sum_j r_j + e \sum_i Z_i R_i,$$

где Z_i и R_i - заряд и положение ядра соответственно. В общем случае выбор спо-

соба задания положений r_j и R_i влияет на полный дипольный момент, однако, так как для вычислений необходимы только временные производные, данное влияние не имеет принципиального значения.

Важно отметить, что при вычислениях с помощью молекулярной динамики, в отличие от метода матриц Гессе, не делается никаких существенных приближений - расчёт может происходить при любой конечной температуре; не требуется высокая точность оценки энергии, так как в основном состоянии вычисляется только конфигурация начальных молекулярных орбиталей; не вводятся никаких приближений на вид осцилляций, так что корреляционная функция дипольного момента автоматически содержит ангармонические поправки.

Результаты вычислений методом молекулярной динамики достаточно хорошо согласуются с доступными экспериментальными данными. Так, например, для мономера $S^{(33)}F_6$ расчётное положение пика канала ν_3 оказывается равным 942 см^{-1} , тогда как в работе [25] получено значение порядка 940 см^{-1} , что, фактически, совпадает с расчётным значением. В тоже время, для мономера $S^{(34)}F_6$ рассчитанное значение для пика канала ν_3 , равное 931 см^{-1} также хорошо согласуется с данными работы [25], где представлено значение 930 см^{-1} . Кроме того, в работе [26] приводится значение 930 см^{-1} , что также соответствует проведённым вычислениям. Для димеров гексафторида серы, SF_6 , учитывая распространённость изотопов серы, с высокой точностью также был рассчитан колебательно-вращательный спектр гомодимера {32-32} и двух гетеродимеров: {32-33} и {32-34}, что является существенно новым результатом. Полученные результаты позволили начать подготовку эксперимента по лазерной диссоциации димеров с изотопным составом.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Для системы типа сверхпроводник построен модельный гамильтониан, с учетом спин-фононного взаимодействия
2. Для системы типа сверхпроводник найдено аналитическое решение для энергетической щели Δ в энергетическом спектре возбуждений электронов в общем случае и с помощью метода прямоугольных ям
3. Для системы из молекулярного водорода и кислорода численными методами изучена кинетическая схема возможных элементарных реакций
4. Для системы, состоящей из молекулярного водорода и кислорода, найдена энергия переходного состояния, являющегося первым шагом цепного процесса

5. Для системы, состоящей из углерода, посредством моделирования электронной плотности, изучена стабильность при деформационных процессах
6. Для системы, состоящей из молекул гексафторида серы SF_6 , с помощью численных методов, построен колебательно-вращательный спектр мономеров и димеров с изотопами с точностью до 1cm^{-1}

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI

1. М. Е. Бычков, Ю. В. Петрушевич, А. Н. Старостин. Анализ методов исследования колебательно-вращательного спектра мономеров и димеров изотопов гексафторида серы // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 156(2):254–261, 2019; М. Е. Bychkov, Y. V. Petrushevich, and A. N. Starostin. Analysis of methods of investigation of the vibration–rotation spectrum of monomers and dimers of sulphur hexafluoride isotopes // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 129(2):210–216, 2019 (импакт-фактор WOS: 1.290)
2. М. Е. Бычков, Ю. В. Петрушевич, and А. Н. Старостин. Исследование характеристик элементарных процессов при цепной реакции горения водорода в кислороде // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 152(6):1204–1212, 2017; М. Е. Bychkov, Yu V. Petrushevich, and A. N. Starostin. Study of the characteristics of elementary processes in a chain hydrogen burning reaction in oxygen // Journal of Experimental and Theoretical Physics, 125(6):1026–1033, 2017 (импакт-фактор WOS: 1.290)
3. А. М. Савченко, Б. И. Садовников, М. Е. Бычков. Исследование уравнения для энергетической щели на основе флуктуационной теории высокотемпературной сверхпроводимости // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия, (6):55–60, 2015; М. Е. Bychkov, A. M. Savchenko, and B. I. Sadovnikov. A study of the equation for an energy gap on the basis of the fluctuation theory of high-temperature superconductivity. Moscow University Physics Bulletin, 70(6):484–489, 2015 (импакт-фактор WOS: 0.501)

Тезисы докладов

4. М. А. Дергачёв, М. Ю. Шатохин, and М. Е. Бычков. Спиновые волны в ядерной материи с потенциалом Ямагучи // Сборник тезисов, материалы Двадцать третьей Всероссийской научной конференции студентов-

физиков и молодых ученых, 89–90. издательство АСФ России Екатеринбург – Ростов-на-Дону, 2017.

5. М. Е. Бычков, М. А. Дергачёв, and А. М. Савченко. Модель фазовых переходов типа сверхпроводник-антиферромагнетик // Сборник трудов XXII Международной конференции Новое в магнетизме и магнитных материалах, 17-21 сентября 2012, 636–638. Издательский дом Астраханский университет Астрахань, 2012.
6. М. Е. Бычков and М. А. Дергачёв. Исследование фазовых переходов в магнитных системах типа La 2-x sr x cuO_4 // Материалы 50-ой юбилейной международной научной студенческой конференции Студент и научно-технический прогресс, Физика твёрдого тела и электроника, page 22. Новосибирский государственный университет Новосибирск, 2012.
7. М. Е. Bychkov and M. A. Dergachev. The influence of spin fluctuations on phase transitions in magnetic systems // 3-rd International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS-2012 14-18 May, Kharkiv, Ukraine (abstract book), page 57. B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, The National Academy of Science of Ukraine Kharkiv, 2012.

Список цитированной литературы

- [1] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys.Rev., 1957, **162**; 108, 1175
- [2] J.G. Bednorz, K.A. Muller, *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Phys.B., **64**, p.189-193, 1986
- [3] Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, *Superconductivity in the Rare-Earth-Free Tl-Ba-Cu-O System Above Liquid-Nitrogen Temperature*, Nature **332** (6159): 55, (1988)
- [4] Guo-meng Zhao, K.K. Sing, D.E. Morris, *Oxygen isotope effect on Neel temperature in various antiferromagnetic cuprates* Phys. Rev. B **50**, 4112 (1994)
- [5] H. Fröhlich, *Interaction of electrons with lattice vibrations*, Proc. R. Soc. Lond., 291, **A215**, (1952)
- [6] С. Фудзинаги, *Метод молекулярных орбиталей*, М.: Мир, 461 (1983)
- [7] J. C. Slater, *A Simplification of the Hartree-Fock Method*, Phys. Rev., **81**, 385 (1951)

- [8] P. Hohnberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. A, **136**, B864, 1964.
- [9] Hammond, B.J.; W.A. Lester; P.J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [10] R. Blumenthal, K. Fieweger, K. H. Komp et al, *Selfignition of H_2 -Air Mixture at High Pressure and Low Temperature*, Proc. 20th ISSW, World Scientific, **2**, 935 (1996)
- [11] И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Ю. В. Петрушевич et al, *Расчеты времени теплового воспламенения водородно-воздушных смесей с учетом квантовых поправок*, ТБТ, **54:4**, 563–568 (2016)
- [12] A. N. Starostin, V. K. Gryaznov, Y. V. Petrushevich, *Development of the theory of momentum distribution of particles with regard to quantum phenomena*, J. Exp. Theor. Phys., **125**, 940 (2017)
- [13] M. Filatov, W. Reckien, S. D. Peyerimhoff, S. Shaik, *What Are the Reasons for the Kinetic Stability of a Mixture of H_2 and O_2* , J. Phys. Chem. A., **104**, 12014-12020 (2000)
- [14] A. Starik, A. Sharipov, *Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 16424-16436 (2011)
- [15] А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, *Квантовые поправки к равновесным константам скорости неупругих процессов*, УФН, **157**, 299 (2005)
- [16] S. P. Karkach, V. I. Osherov, *Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface*, J. Chem. Phys., **110**, 11918 (1999)
- [17] Jeongnim Kim and others. *QMCPACK: an open source ab initio quantum Monte Carlo package for the electronic structure of atoms, molecules and solids*. Journal of Physics: Condensed Matter **30** 195901, 2018.
- [18] T.A. Beu, K. Takeuchi, *Structure and IR-spectrum calculations for small SF_6 clusters*, J. Chem. Phys., **103**, 6394 (1995)
- [19] T.A. Beu *Perturbation approach for frequency shifts in IR spectra of molecular clusters*, Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters, **31**, 95 (1994)
- [20] A. Boutin, J.B. Maillet, A.H. Fuchs, *Structure and dynamics of simulated $(SF_6)_N$ clusters in the size range $N = 7-55$* , J. Chem. Phys., **99**, 9944 (1993)

- [21] A. Boutin, B. Rousseau, A.H. Fuchs, *The temperature-size phase diagram of large SF_6 clusters by computer simulation*, Chem. Phys. Let., **218**, 122 (1993)
- [22] P.J. Linstrom, W.G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, (2018)
- [23] F. Huisken, M. Stemmler, *Vibrational predissociation of size-selected SF_6 clusters*, Chem. Phys. **132**, 351 (1989)
- [24] B. Heijmen, A. Bizzarri, S. Stolte, J. Reuss, *Vibrational predissociation of size-selected SF_6 clusters*, Chem. Phys., 132, 331 (1989)
- [25] T.D. Kolomiitsova, V.A. Kondaurou, E.V. Sedelkova, D.N. Shchepkin, *Isotope effects in the vibrational spectrum of the SF_6 molecule*, Opt. Spectrosc., 92, 512 (2002)
- [26] C. Brodbeck, J. Rossi, H. Strapelias, J.-P. Bouanich, *Infrared spectral absorption intensities in the ν_3 and ν_4 regions of SF_6* , Chem. Phys., 54, 1 (1980)
- [27] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Theory of polarization of crystalline solids*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 47, 1651–1654, (1993)
- [28] N. Marzari, D. Vanderbilt, *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 56, 12847–12865, (1997)