



Кривые плавления циркония и гафния на основе первопринципного моделирования и эксперимента по импульсному нагреву

Melting curves of Hf and Zr from first-principles simulation
and pulse heating experiment

Д. В. Минаков, М. А. Парамонов, А. В. Дороватовский,
В. Б. Фокин, П. Р. Левашов, М.А. Шейндлин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Критерий Линдемана

Lindemann, F. A., Zeitschr. Physik 11, 609 (1910).
 J. J. Gilvarry, Phys. Rev. 102, 308 (1956).

Плавление наступает, когда отношение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний к среднему межчастичному расстоянию между атомами (ионами) в кристалле превышает пороговую величину L , постоянную вдоль кривой плавления:

$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = L d_{nn}$$

↑ Параметр Линдемана
↓ Межчастичное расстояние

Для систем с парным потенциалом вида $1/r^n$ L – постоянен вдоль $T_m(P)$. Для других потенциалов доказательства нет, но расчеты показывают хорошее согласие для металлов.

Stishov S.M., Phys.-Usp. (1974)

В квазигармоническом приближении:

Среднеквадратичное смещение

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2M_a} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$$

Плотность состояния фононов

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda})$$

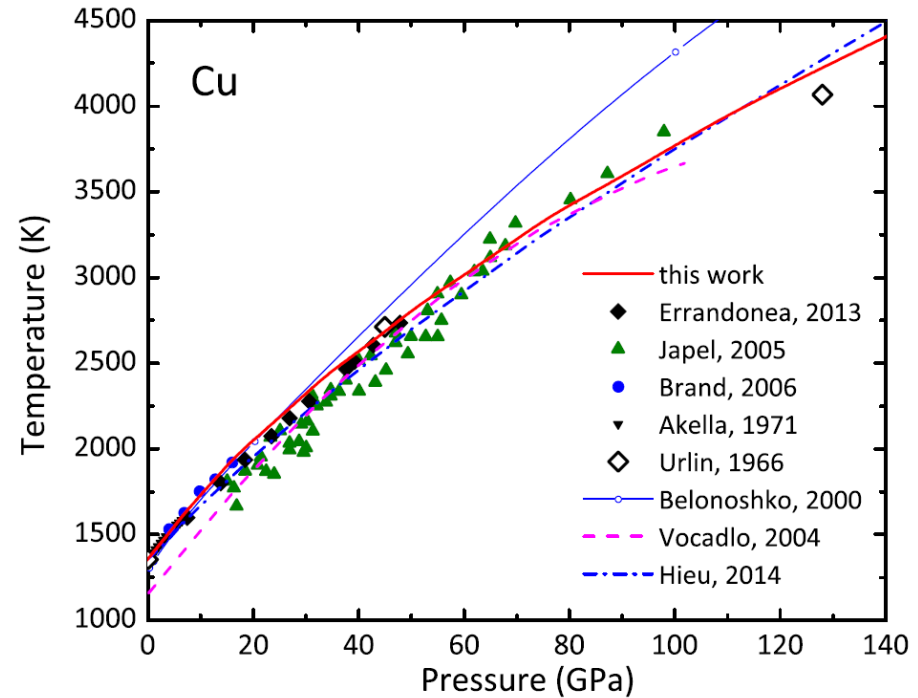
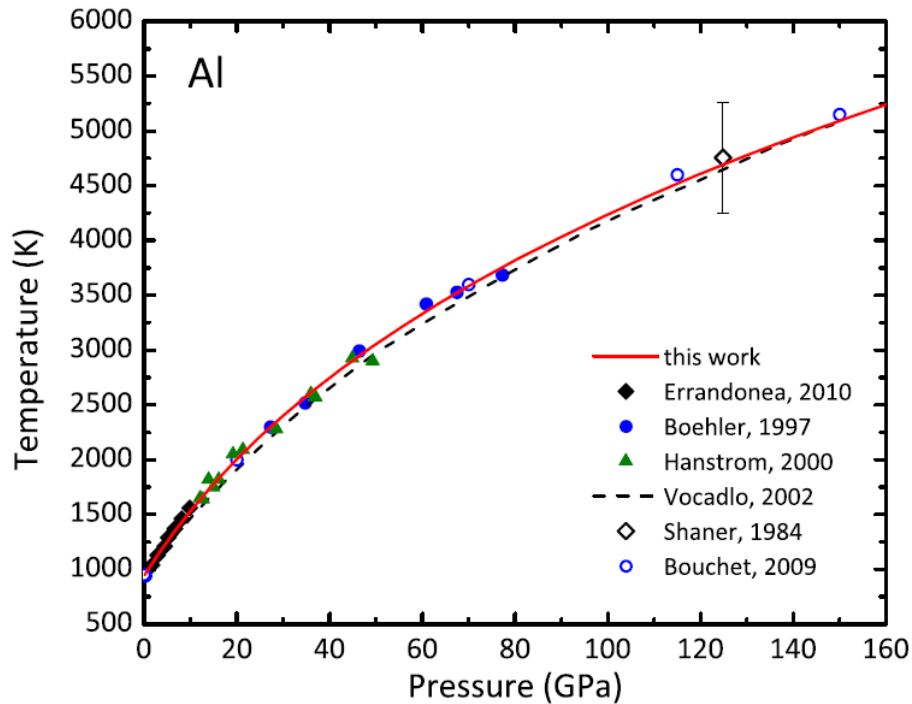
Оценка температуры плавления

$$T_m = \frac{(L d_{nn})^2}{k_B} \frac{M_a}{\langle \omega^{-2} \rangle}$$

$$\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}, \quad d_{nn} \sim a$$

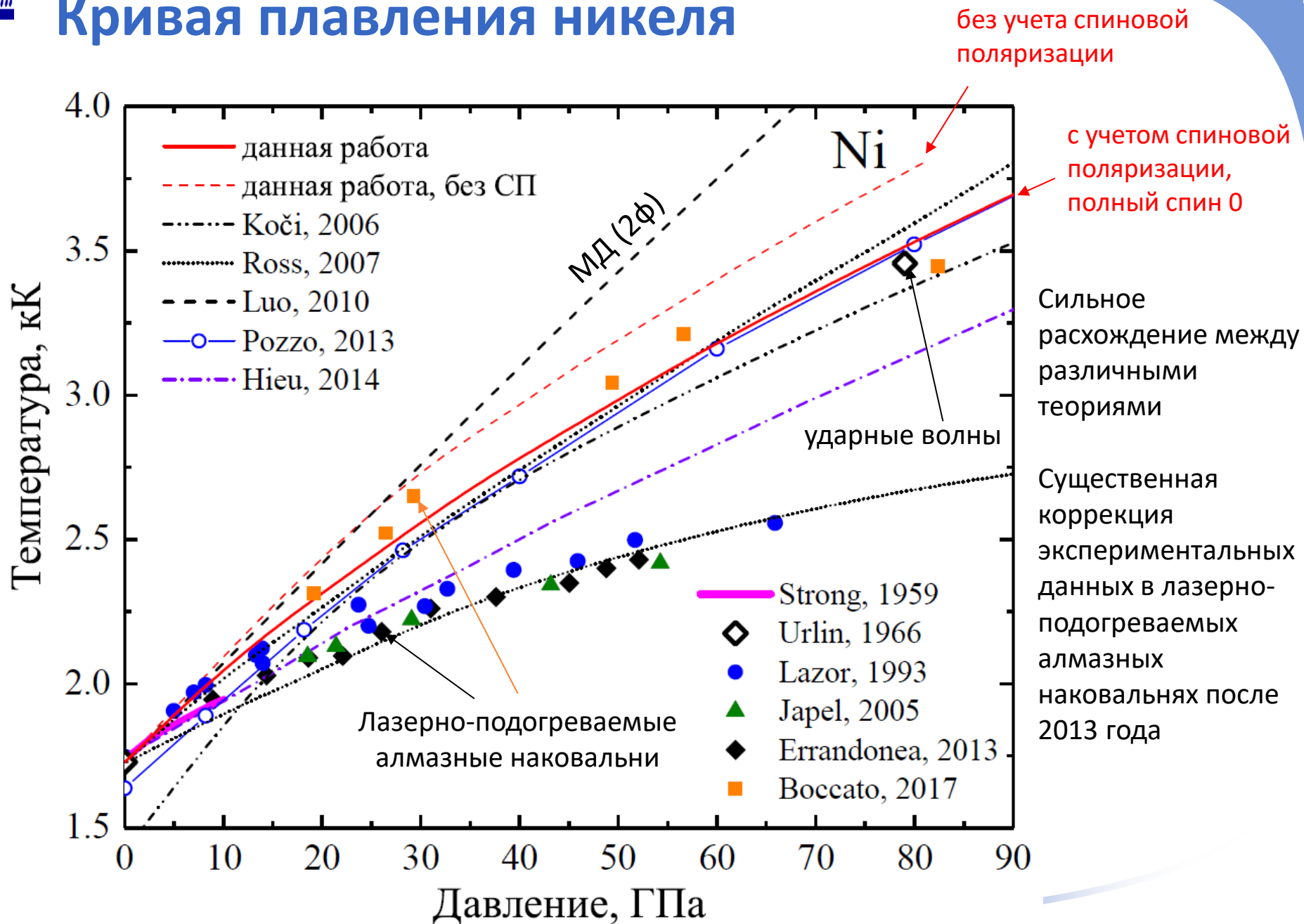
$$T_m = T_{m0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 \frac{\langle \omega_0^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle}$$

Для вычисления кривой плавления учитывалась электронная температура, $T_m = T_e = T_i$
 Давление затем вычислялось путем дифференцирования F по V при постоянной $T = T_m$.



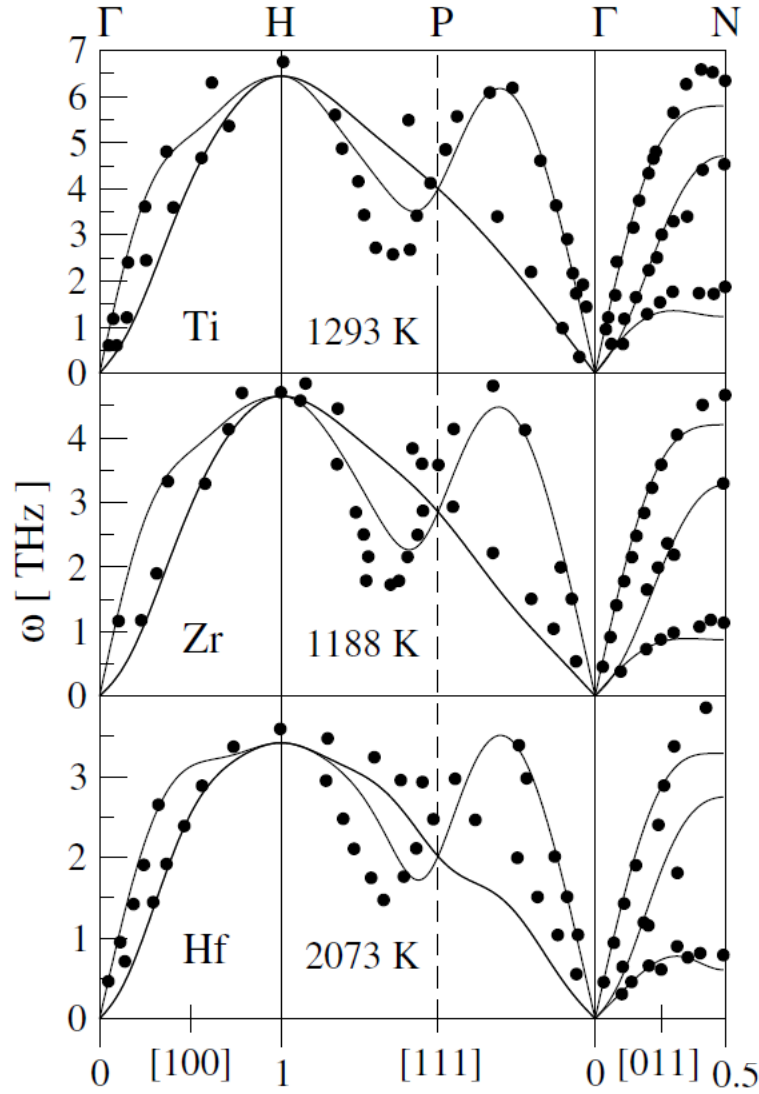
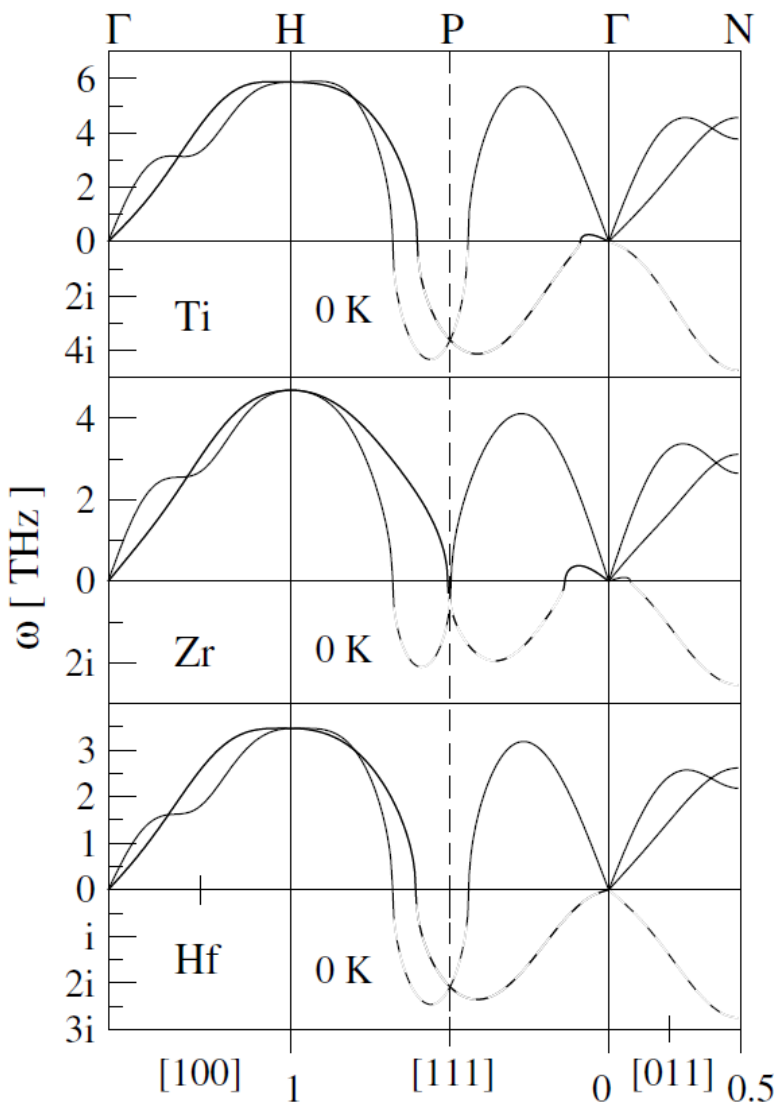
Отличное согласие с экспериментальными данными

Кривая плавления никеля



Влияние эффектов ангармонизма

Фононный спектр металлов группы IVB (оцк-решетка)



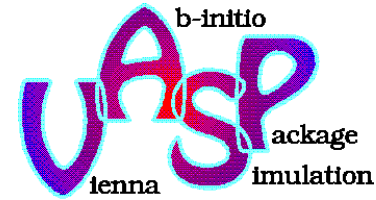
Расчет при $T = 0$ приводит к возникновению мнимых частот

Оцк-фаза становится неустойчивой при понижении температуры и переходит в гпу-фазу

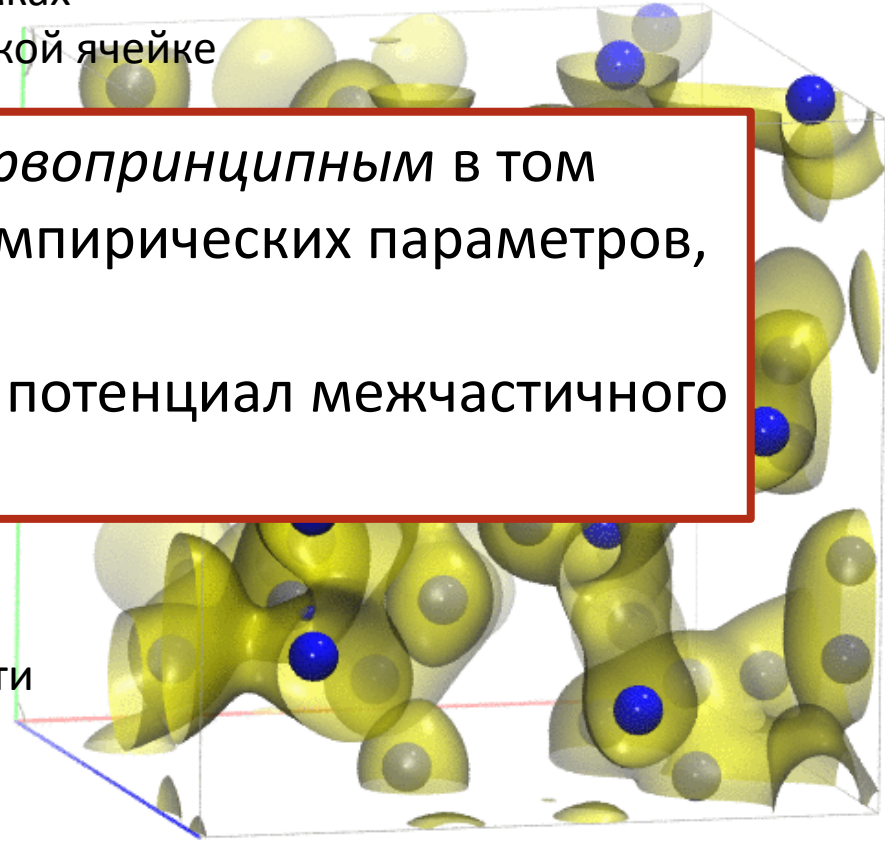
Учет конечной температуры при расчетах фононного спектра очень трудоемок (**SCAILD**, **QMD**) или недостаточно физически обоснован (**метод больших смещений**)

Квантовая молекулярная динамика (КМД)

- Наиболее популярный метод для неупорядоченных вырожденных сильно взаимодействующих систем
- Адиабатическое приближение
- Электроны квантовые, описываются в рамках теории функционала плотности в кубической ячейке с граничными условиями Блоха

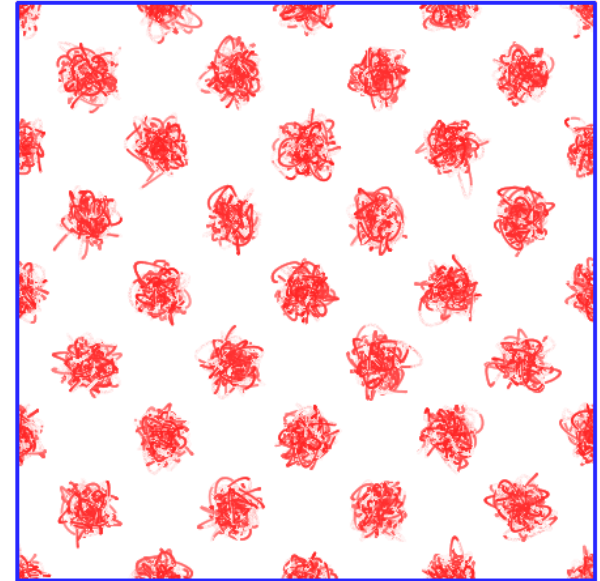


- Ионно-ионные взаимодействия описываются эмпирическим потенциалом. Данный подход является *первопринципным* в том смысле, что не использует эмпирических параметров, кроме заряда и массы ядер. Не требуется эмпирический потенциал межчастичного взаимодействия.
- Параметры: PAW потенциал с 12 электронами для Zr
- Точка Балдереша, сетка до $2 \times 2 \times 2$ использовались, чтобы достичь сходимости
- QMD моделирование до 250 атомов, NVT ансамбль



Среднеквадратичное смещение из КМД

- Наши расчеты показывают, что достаточно уже 100 атомов.
- Смещение должно быть рассчитано относительно конфигурации с усредненными положениями атомов на равновесном участке.
- Коэффициент самодиффузии должен быть 0.
- Среднеквадратичное смещение зависит от T и P :



$$\langle u^2(T, P) \rangle = \frac{1}{N_{at} N_{cf}} \sum_{c=1}^{N_{cf}} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{\alpha=1}^3 (x_{ci}^{\alpha} - x_{ri}^{\alpha})^2$$

Усредненные положения атомов

Можно определить **параметр Линдемана** как

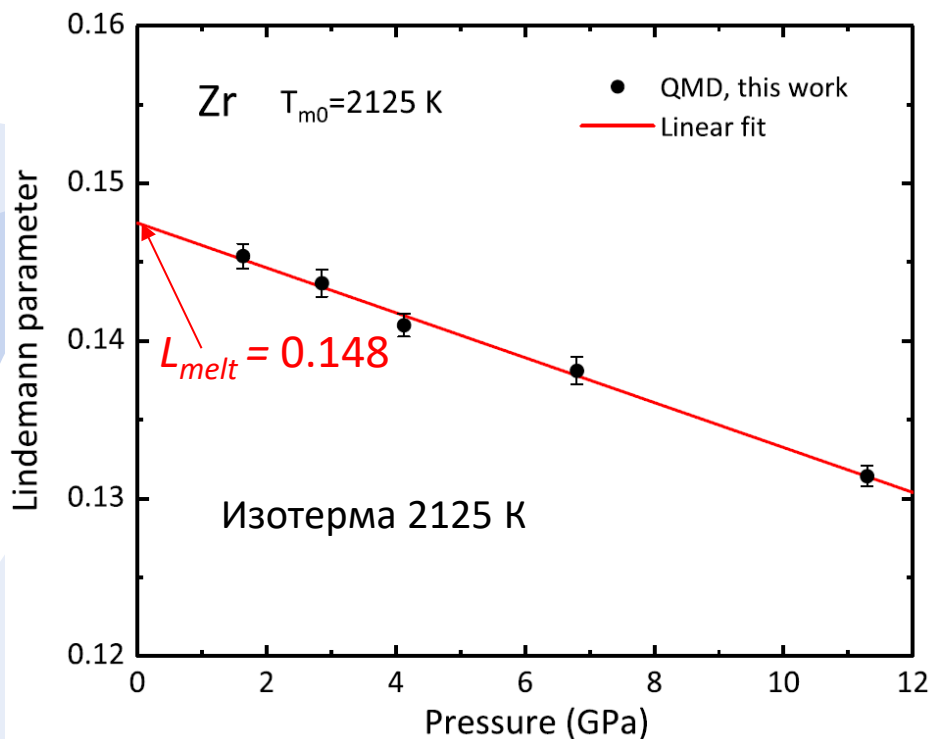
$$L(T, P) = \frac{\langle u^2(T, P) \rangle}{d_{at}}; \quad d_{at} = \left(\frac{6V_{at}}{\pi} \right)^{1/3}$$

$L(T, P) < L_{melt}$, $L_{melt} = \text{const}$ – **критический**
параметр Линдемана

Расчеты кривой плавления для Zr

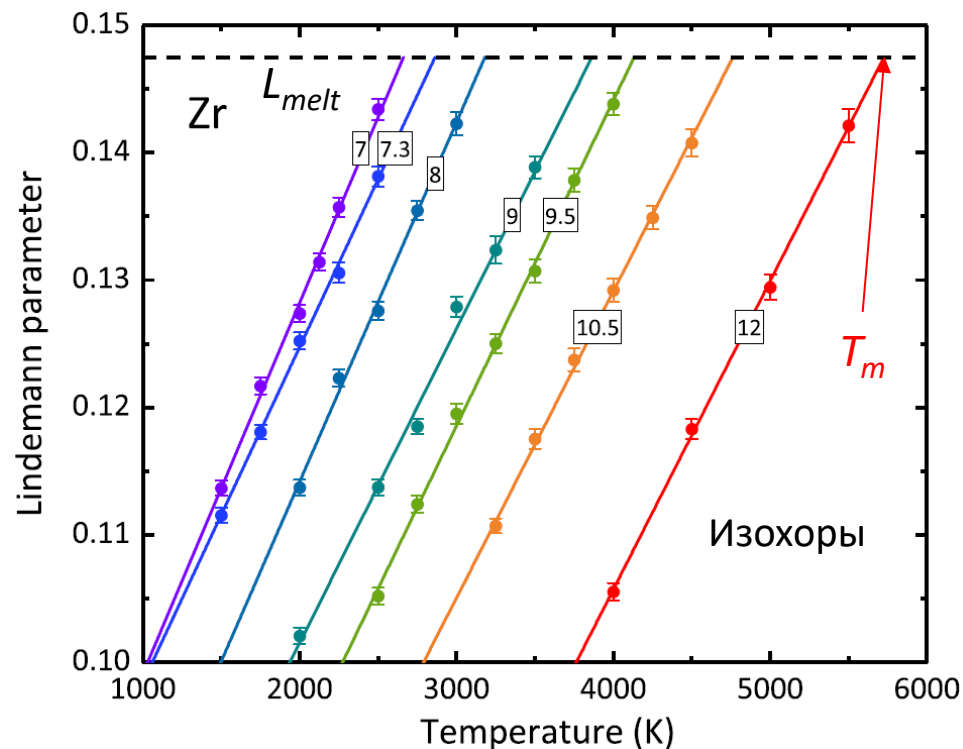
КМД-расчет, 128 атомов, решетка оцк, 2000 шагов по времени для выхода на равновесие, 4000 шагов для усреднения, хс-функционал PBE, 12 валентных электронов, 1 точка в зоне Бриллюэна (точка Балдереша), обрезание для энергии плоских волн 500 эВ

Определение L_{melt} для Zr



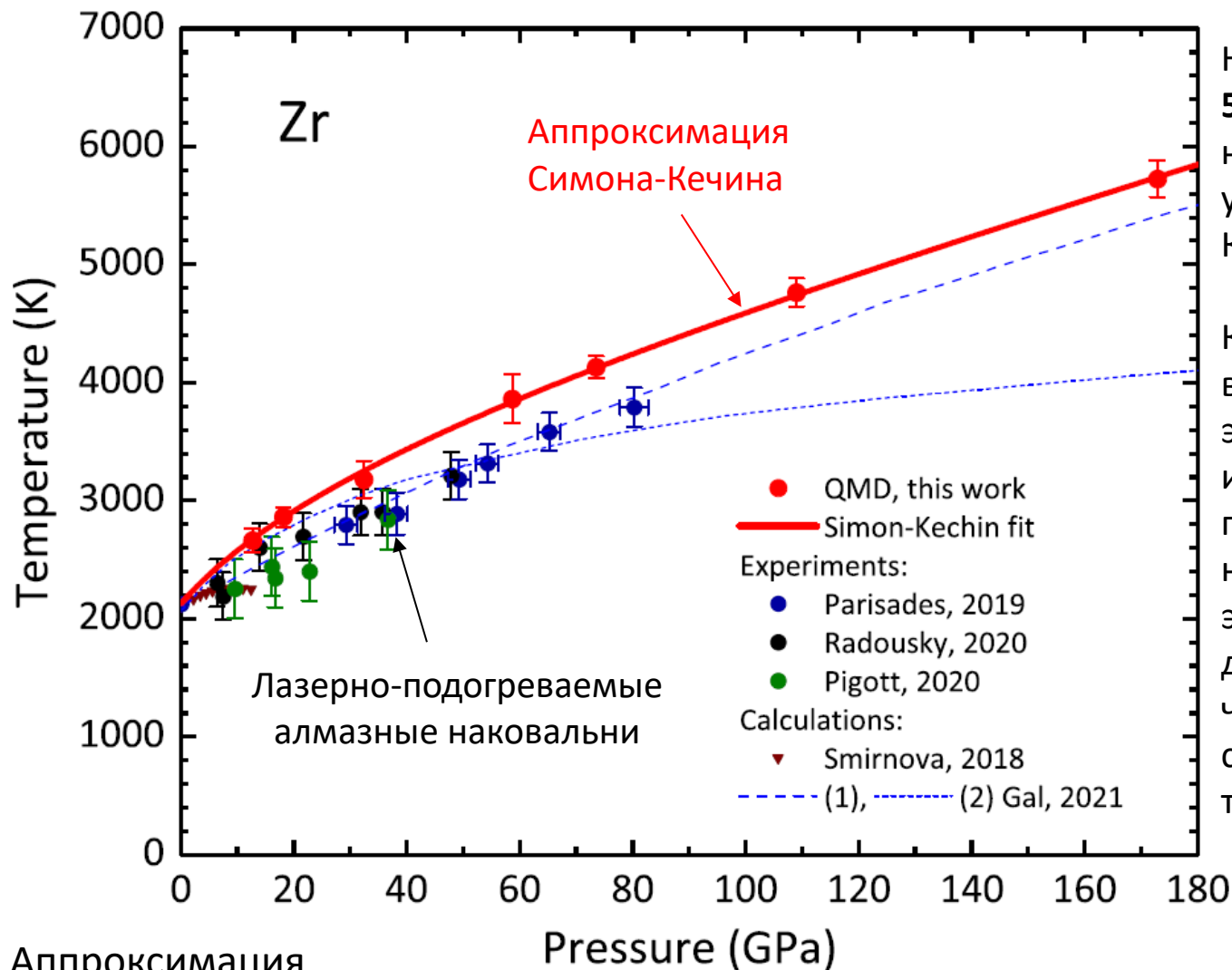
Линейная зависимость параметра Линдемана от давления и температуры

Вычисление кривой плавления для Zr



$$P_m = P(T_m, \rho)$$

Кривая плавления для Zr



Наклон кривой плавления **56 К/ГПа** согласуется с наклоном, вычисленным из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (**60 К/ГПа**)

Кривая плавления проходит выше недавних экспериментальных измерений в лазерно-подогреваемых алмазных наковальнях, однако в такие эксперименты, особенно для тугоплавких металлов, часто пересматриваются в сторону увеличения температуры плавления

$$A = 11.7647 \text{ ГПа}$$

$$B = 0.2965$$

$$C = -1.03 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$$

Аппроксимация Симона-Кечина:

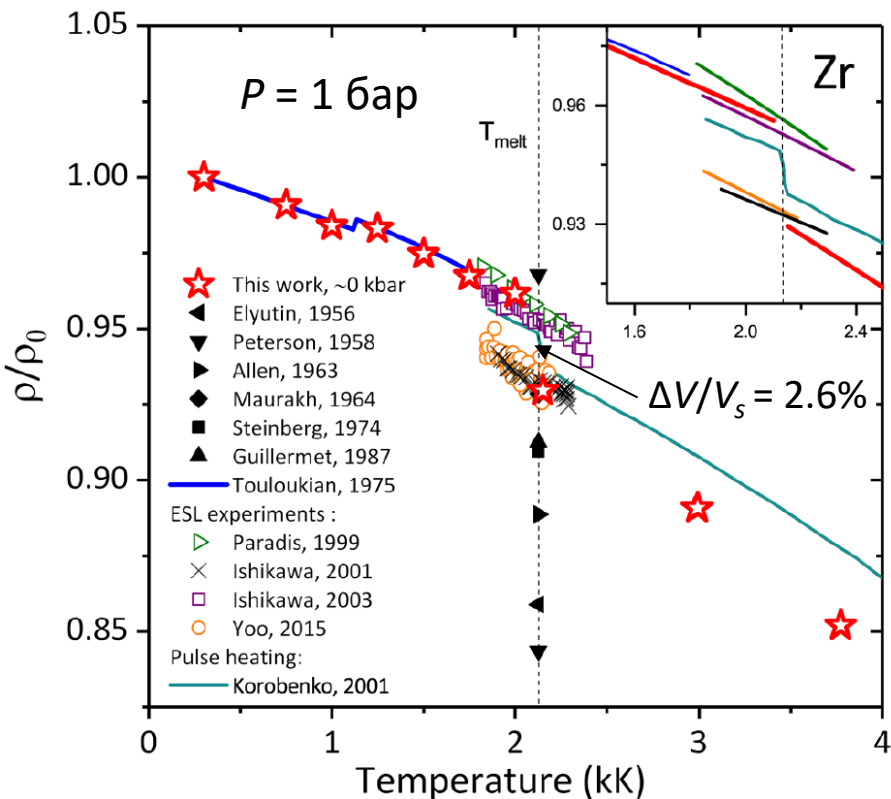
$$T_m(P) = T_{m0} \left(1 + \frac{P}{A} \right)^B \exp(-C \cdot P)$$

Minakov D.V. et al. PRB **106**, 214105 (2022)

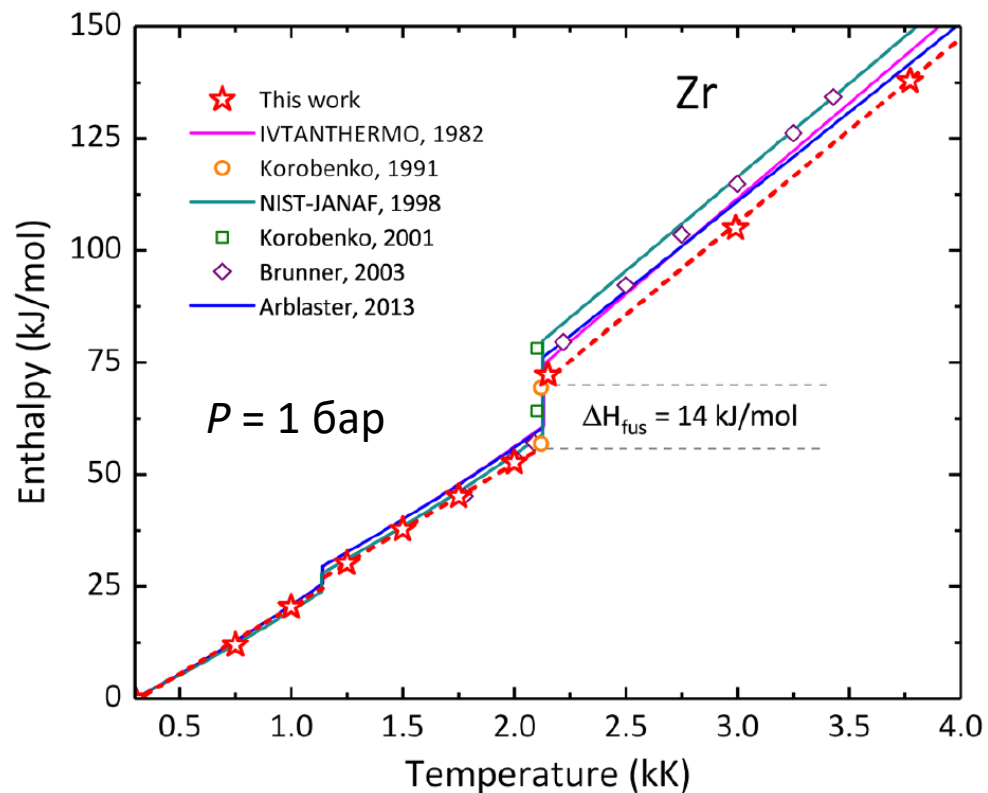
Kechin V.V. PRB **65**, 052102 (2001)

Энтальпия и скачок плотности при плавлении для Zr

Тепловое расширение Zr



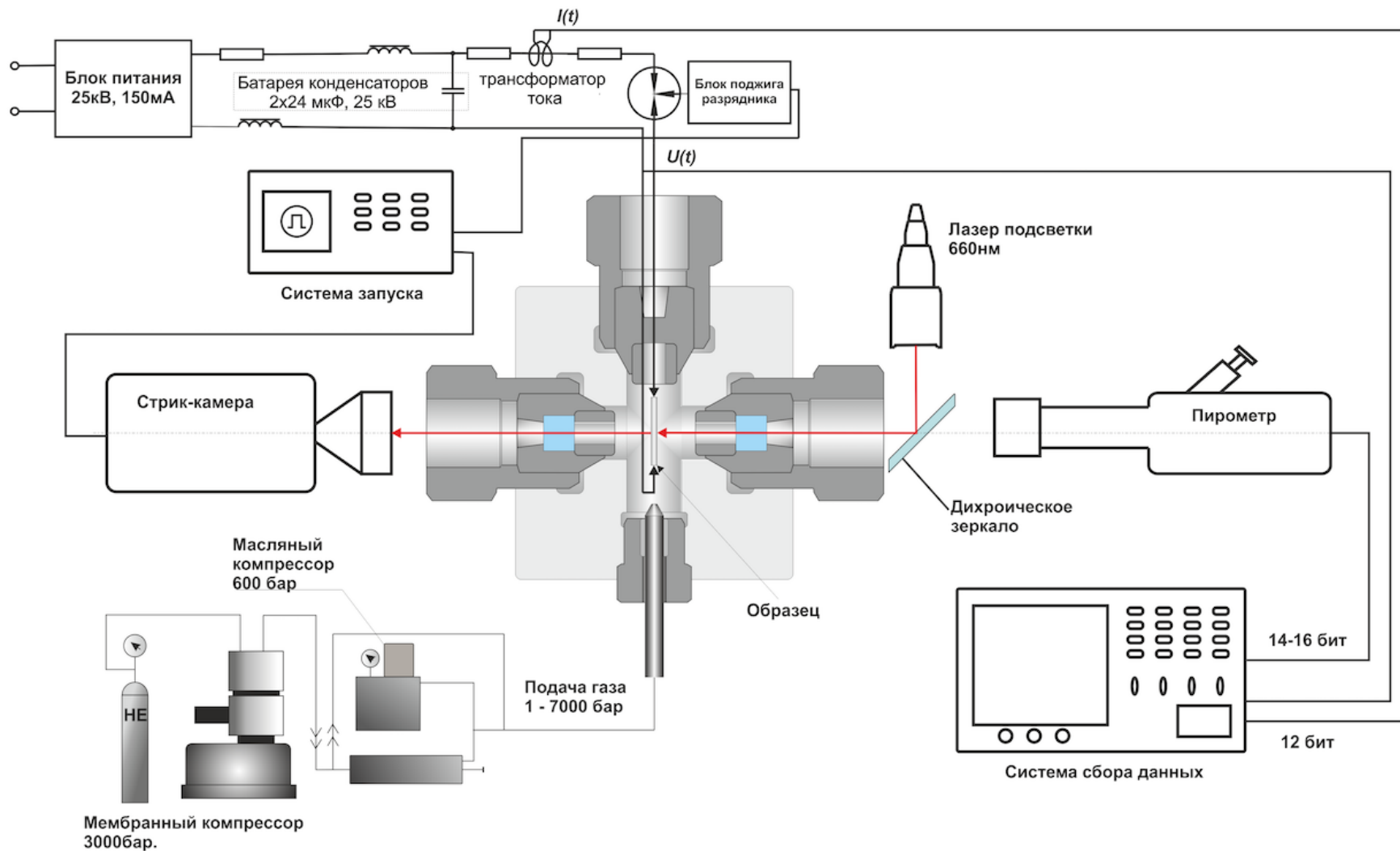
Энтальпия твердого и жидкого Zr

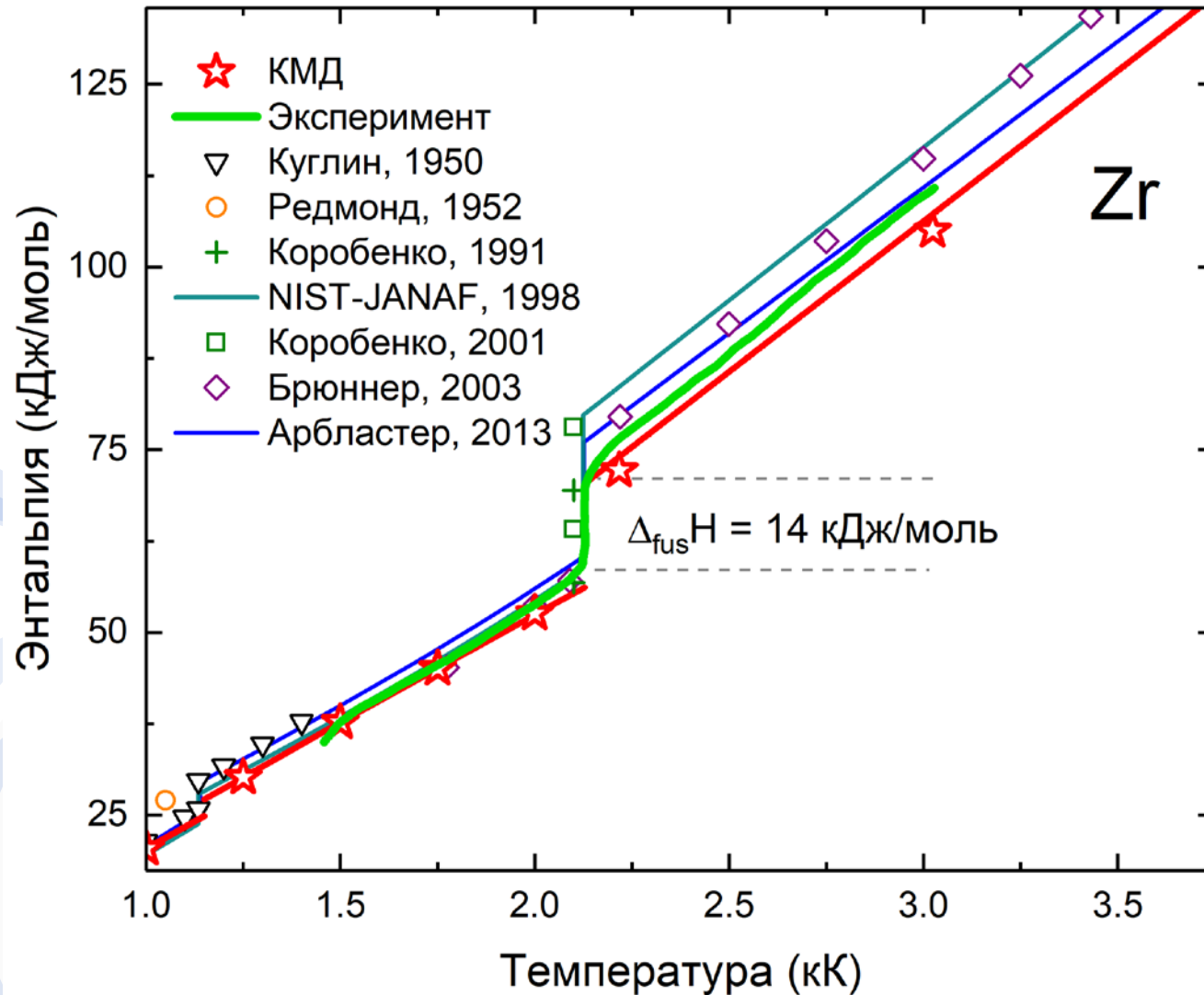


По соотношению Клапейрона-Клаузиуса можно определить наклон кривой плавления (**60 К/ГПа**) при $P = 0$

$$\frac{dT_m}{dP} = T_{m0} \frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}}$$

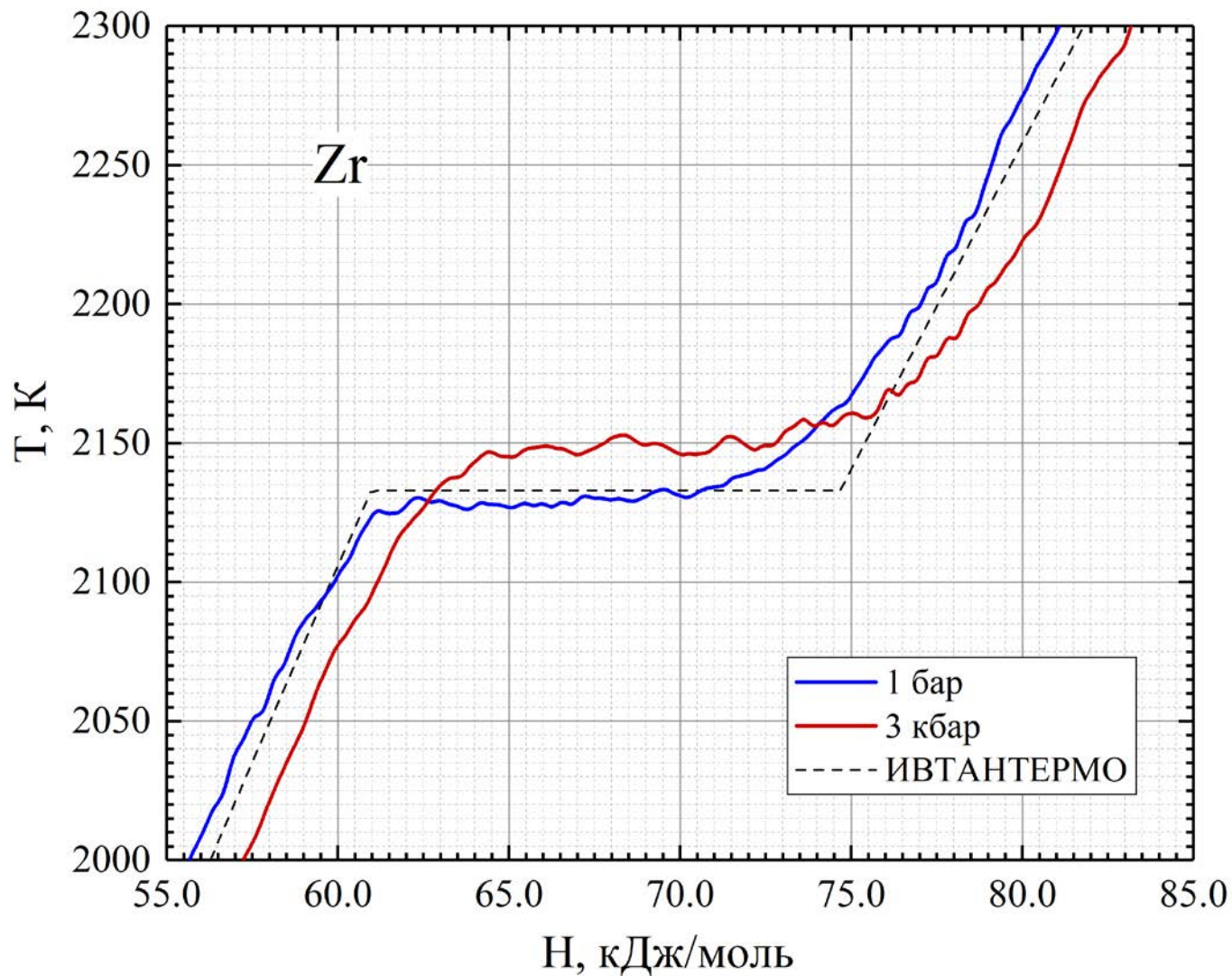
Экспериментальная установка по импульсному нагреву





Хорошее согласие с КМД.

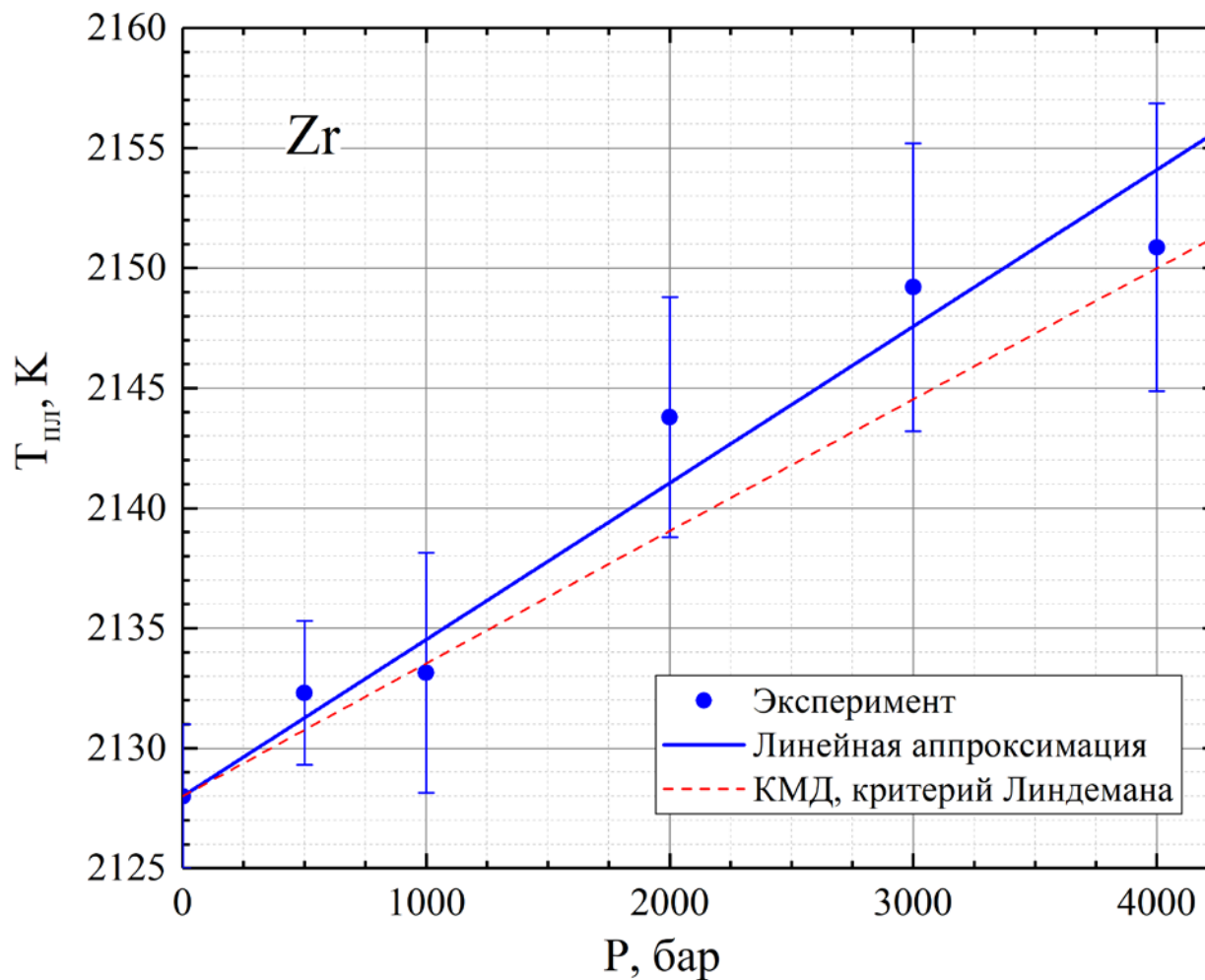
Экспериментальная оценка энтальпии плавления согласуется с КМД-расчетом.



≈20 К сдвиг
плавления
при 3 кбар

Стационарные эксперименты в сосудах высокого давления невозможны из-за высокой температуры. Но сдвиг температуры плавления может быть обнаружен в текущих экспериментах с импульсным нагревом.

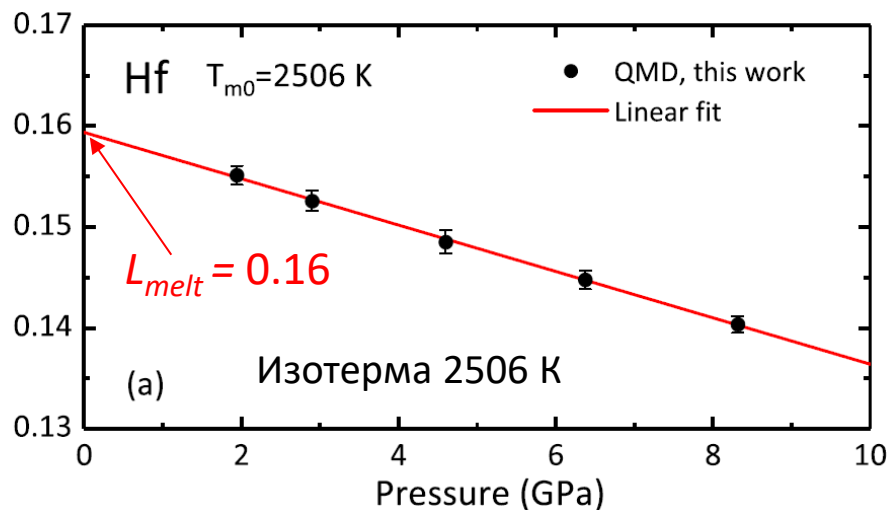
Прямое измерение зависимости температуры плавления от давления



Экспериментальный наклон $65 \pm 6 \text{ К/ГПа}$

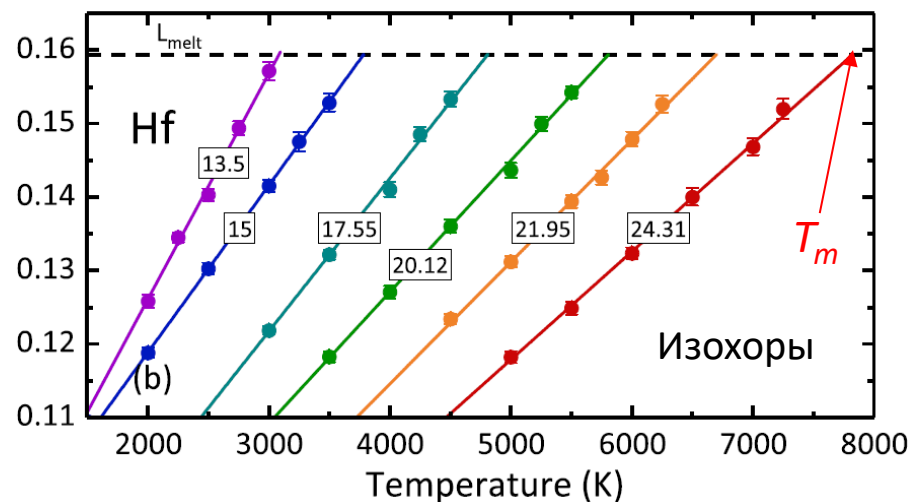
Расчеты кривой плавления для Hf

КМД-расчет, 128 атомов, решетка оцк, 2000 шагов по времени для выхода на равновесие, 4000 шагов для усреднения, хс-функционал PBE, 12 валентных электронов, 1 точка в зоне Бриллюэна (точка Балдереша), обрезание для энергии плоских волн 500 эВ



Определение L_{melt} для Hf

Линейная зависимость параметра Линдемана от давления и температуры



Вычисление кривой плавления для Hf Моделирование на изохорах

$$P_m = P(T_m, \rho)$$

Кривая плавления для Hf

Экспериментальные данные отсутствуют

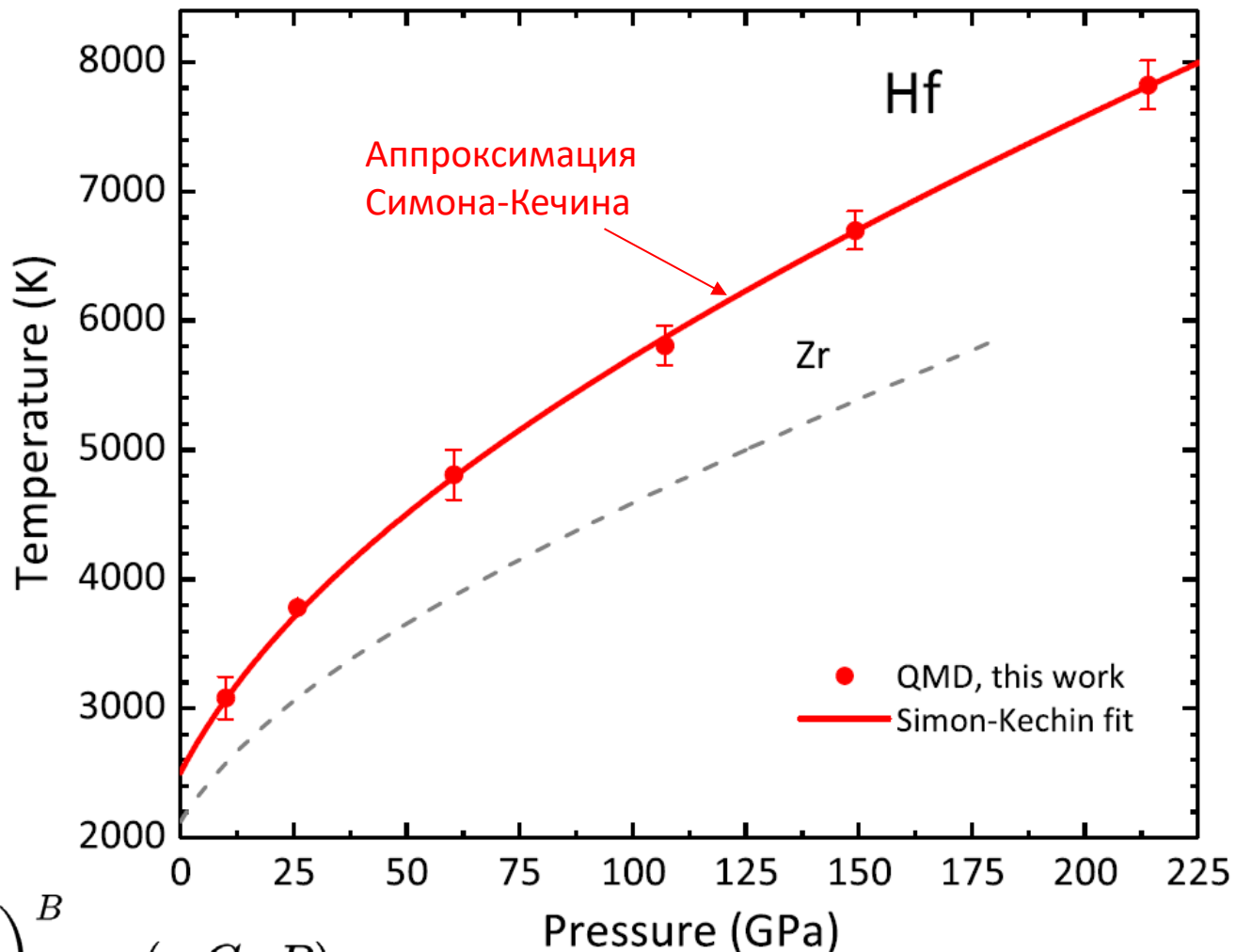
Наклон кривой плавления **67 К/ГПа** согласуется с наклоном, вычисленным из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (**60 К/ГПа**)

Линия – аппроксимация Симона-Кечина:

$$T_m(P) = T_{m0} \left(1 + \frac{P}{A} \right)^B \exp(-C \cdot P)$$

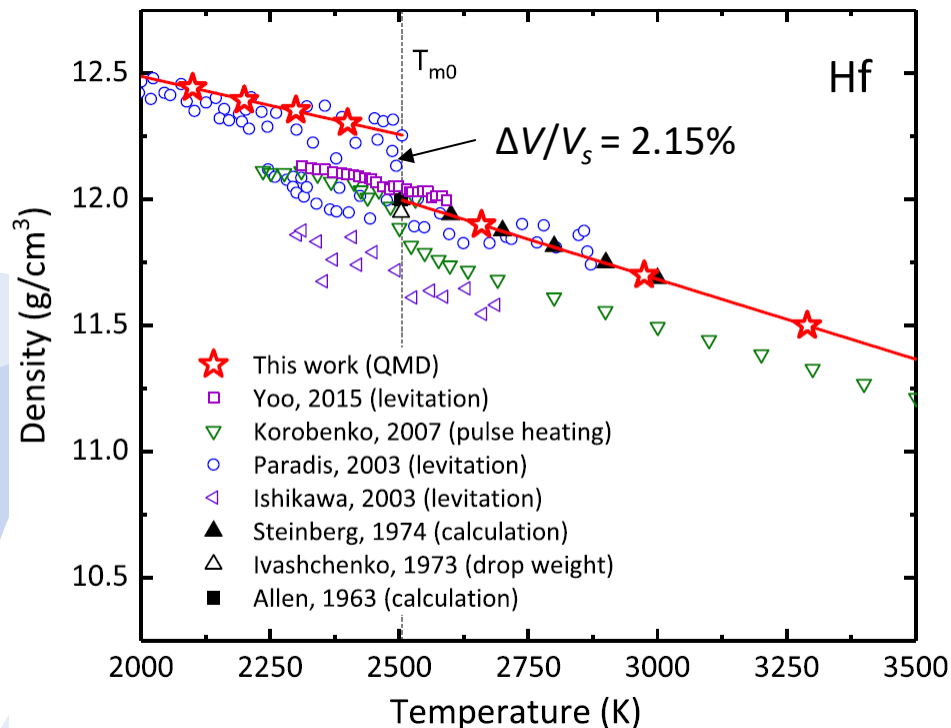
Параметры аппроксимации:

$$\begin{aligned} A &= 14.2857 \text{ ГПа} \\ B &= 0.3745 \\ C &= -4.6341 \times 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1} \end{aligned}$$



Энтальпия и скачок плотности при плавлении для Hf

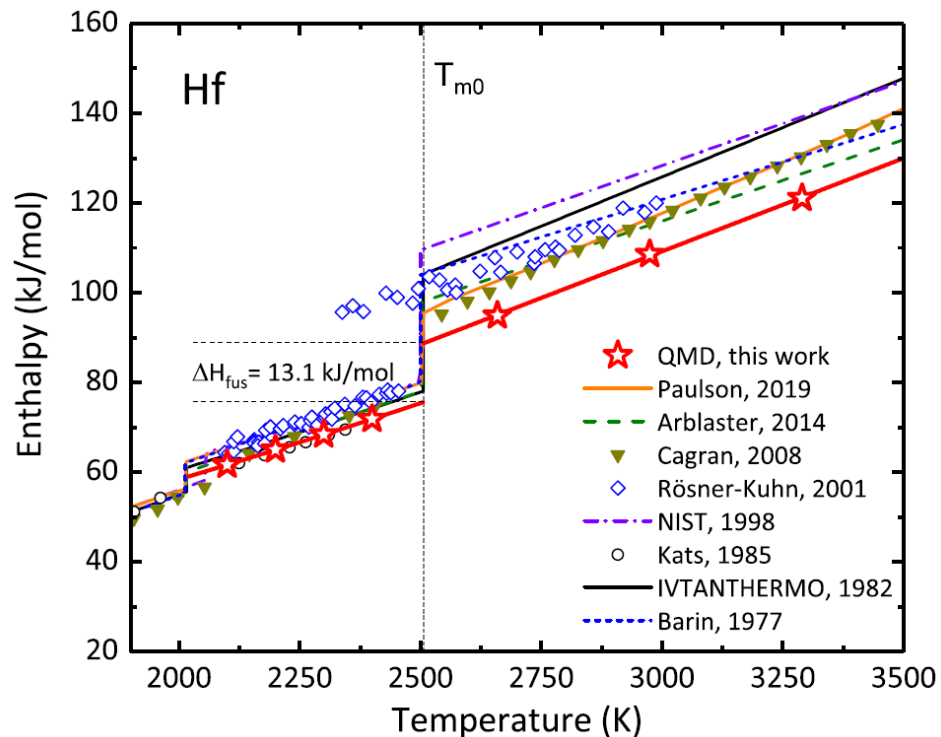
Тепловое расширение Hf



Скачок плотности при плавлении соответствует экспериментам по левитации

По соотношению Клапейрона-Клаузиуса можно определить наклон кривой плавления (**60 К/ГПа**) при $P = 0$

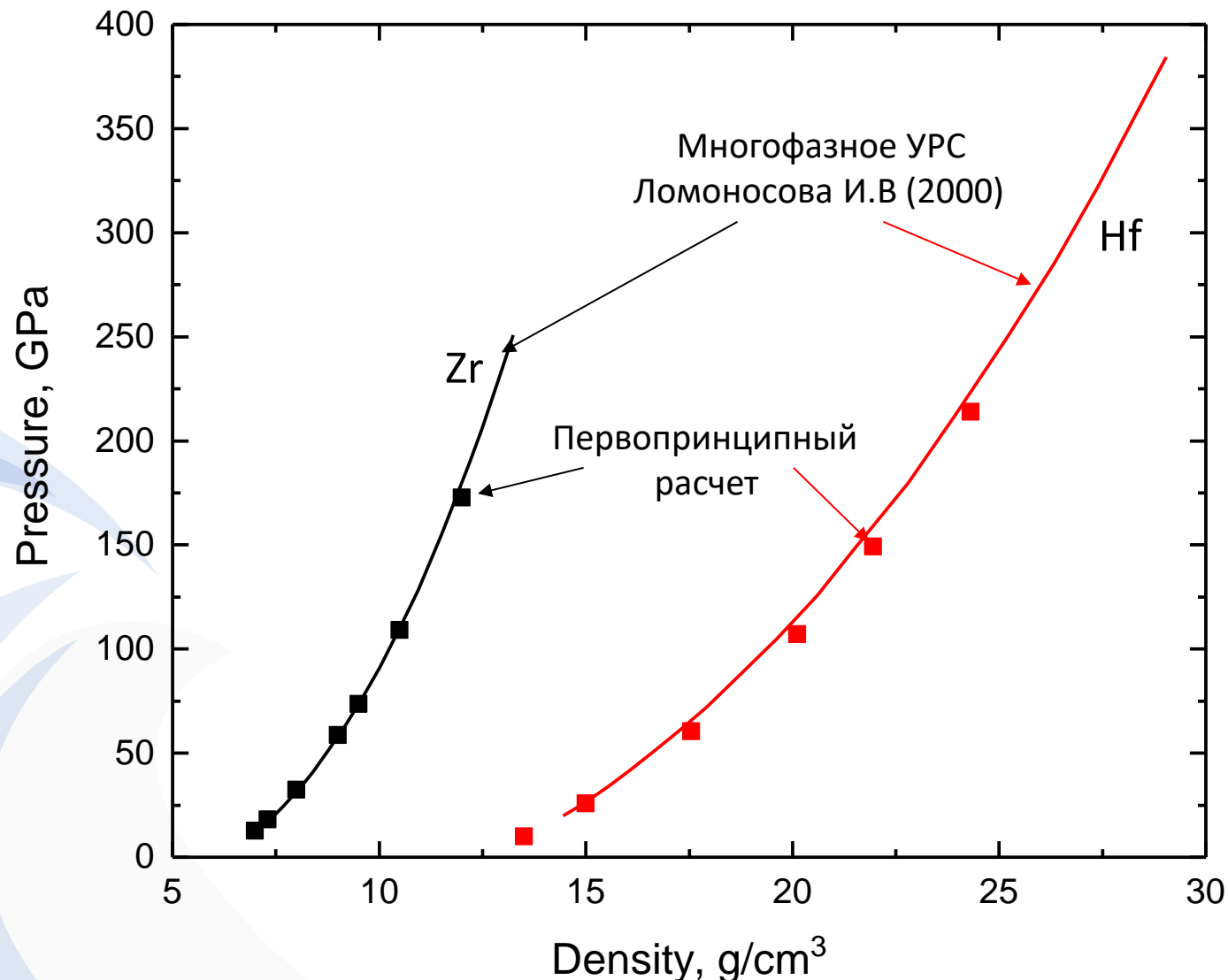
Энтальпия твердого и жидкого Hf



Самый маленький скачок энтальпии при плавлении (13.1 кДж/моль)

$$\frac{dT_m}{dP} = T_{m0} \frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}}$$

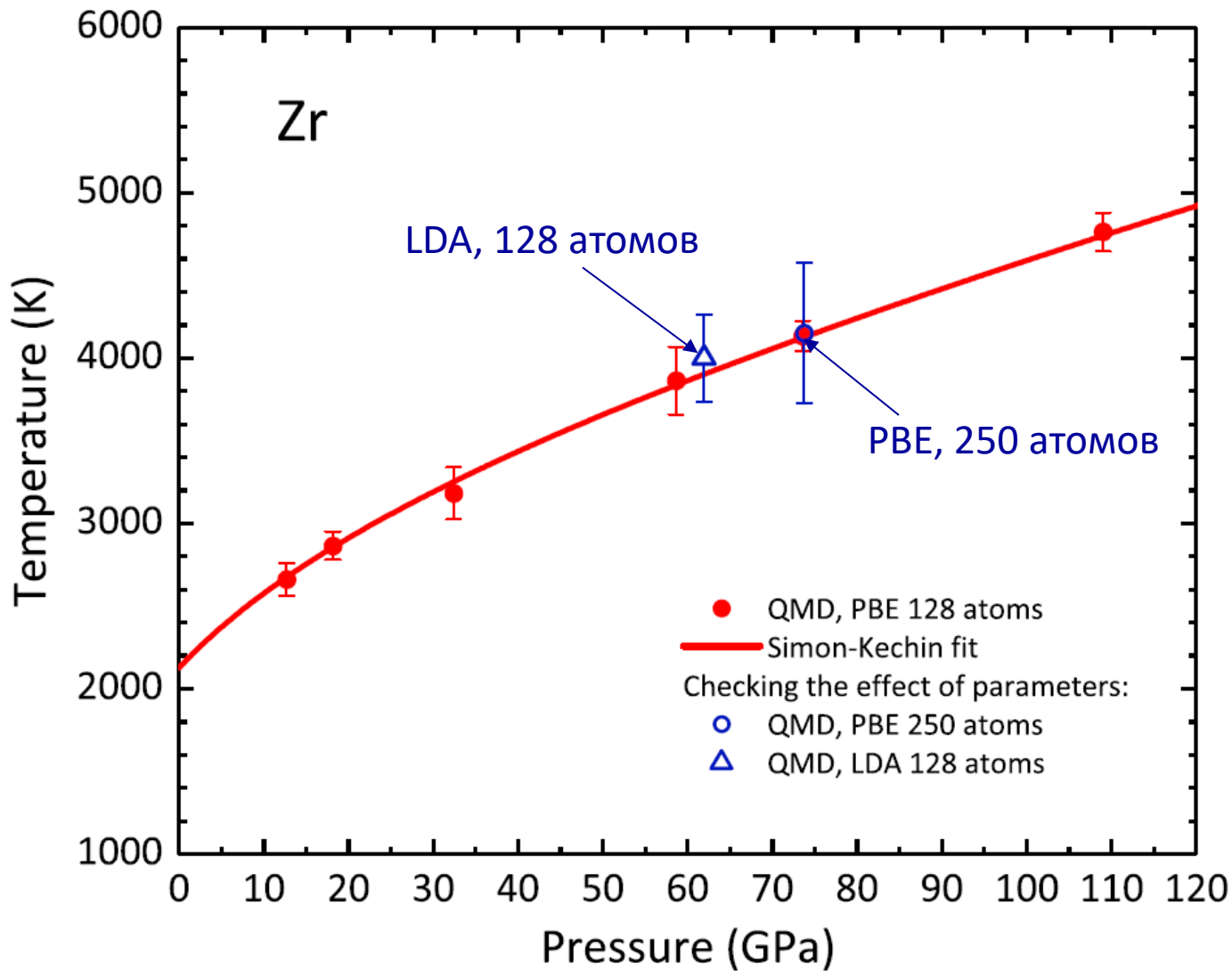
Кривые плавления Zr и Hf в координатах P - ρ



Отличное согласие твердотельных ветвей кривых плавления (приведена плотность твердой фазы в начале плавления). Температурные данные для УРС недоступны (пока)

1. Критерий Линдемана хорошо работает для металлов, что подтверждается как теоретическим рассмотрением для модельных систем, так и сравнением с экспериментальными данными
2. Амплитуду тепловых колебаний атомов можно вычислить из квазигармонического приближения через плотность фононных состояний; при слабых эффектах ангармонизма получается хорошее согласие с экспериментом (Al, Cu, Ni)
3. Однако в ряде случаев (Li, Ti, Zr, Hf) сильные эффекты ангармонизма приводят к появлению мнимых мод колебаний, и квазигармоническое приближение становится неприменимым
4. Амплитуду тепловых колебаний тогда можно вычислить непосредственно из траекторий движения атомов/ионов относительно их положений равновесия
5. Полученные таким образом кривые плавления согласуются по наклону с уравнением Клайперона-Клаузиуса и не противоречат экспериментальным данным

Влияние параметров расчета на кривую плавления Zr



Линдемана

Для однородных потенциалов и, в частности, для потенциала мягких сфер $\epsilon(\sigma/r)^n$ критерий Линдемана выполняется точно. Это следует из того факта, что статсумма системы мягких сфер зависит только от одного параметра x :

$$Z = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp\left(-\rho^{n/3} \frac{\epsilon}{k_B T} \sum s_{ij}^{-n}\right) ds^N$$

$x = \rho \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{3/n}$

$$\rho \equiv N\sigma^3/V; \quad \mathbf{s} = \mathbf{r}(N/V)^{1/3}; \quad \Lambda^2 = h^2/(2\pi mk_B T)$$

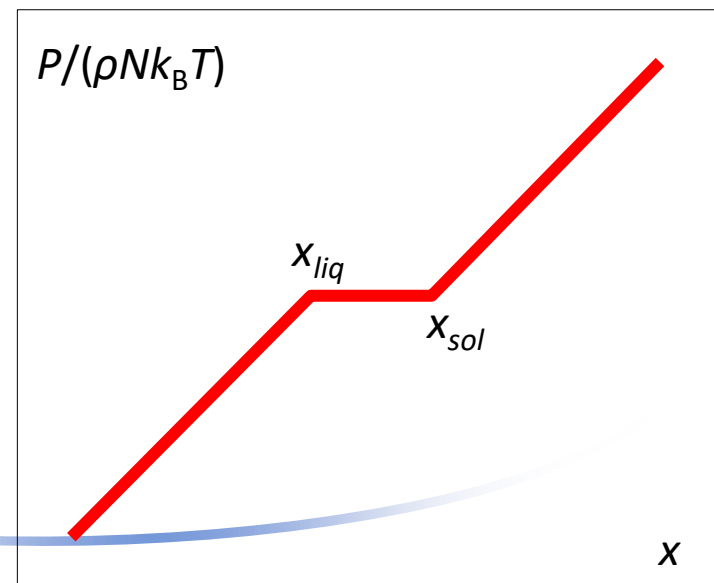
Тогда для вычисления термодинамических свойств системы достаточно одной изотермы, параметры x_{sol} и x_{liq} являются универсальными, относительный скачок плотности при плавлении есть константа,

$$P \sim \left(\frac{k_B T}{\epsilon}\right)^{1+3/n}$$

эмпирический закон Симона для системы мягких сфер является точным:

$$T_m = T_{m0} \left(\frac{P - P_0}{a} + 1\right)^b$$

Изотерма системы мягких сфер



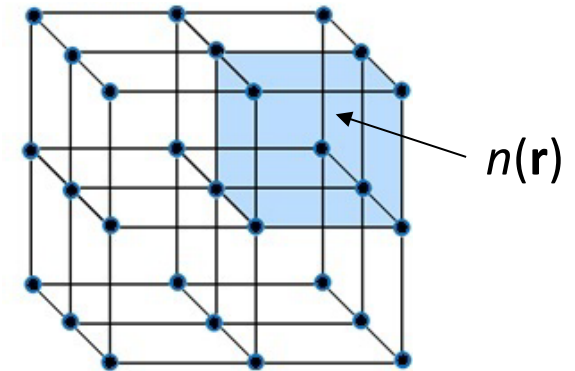
Метод функционала плотности и квантовой молекулярной динамики (КМД)

Метод функционала плотности

$$F_{KS} = T_{non-int.}[n] + E_{Hartree} + E_{II} + E_{xc}[n] - TS$$

кин. энергия
невзаим. эл-нов

обменно-корреляционная
энергия



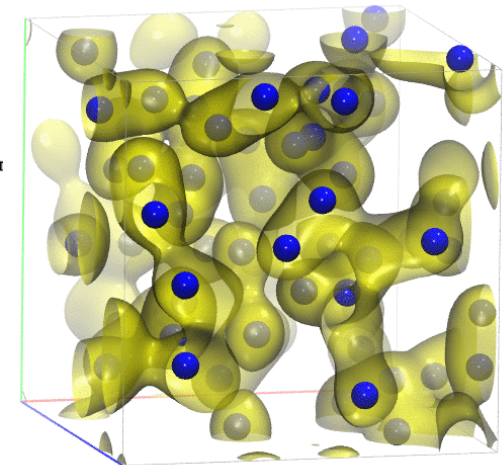
Минимизация свободной энергии электронов в элементарной ячейке кристалла по $n(\mathbf{r})$

$$S = - \left[\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \right]$$

числа заполнения

Метод квантовой молекулярной динамики

- Адиабатическое приближение
- Электроны квантовые и описываются в рамках метода функционала плотности
- Ионы классические и движутся под действием сил со стороны электронов и других ионов



G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).

G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

Квазигармоническое приближение

В квазигармоническом приближении атомы вещества совершают гармонические колебания у положений равновесия, а потенциальная энергия раскладывается до членов 2-го порядка (s – номер атома, l – номер элементарной ячейки):

$$V = V_0 + \sum_{s,l,j} u_{sl}^j \left[\frac{\partial V}{\partial u_{sl}^j} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{ss',ll',jj'} u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 + \dots$$

Тогда уравнения движения принимают вид:

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{sl} = - \sum_{s',l'} \mathbf{G}_{sl;s'l'} \cdot \mathbf{u}_{s'l'}$$

Эти уравнения можно свести к уравнениям для одной элементарной ячейки:

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{s,\mathbf{q}} = - \sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}}; \quad \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}}$$

динамическая матрица

Решение этой системы уравнений сводится к задаче на собственные значения:

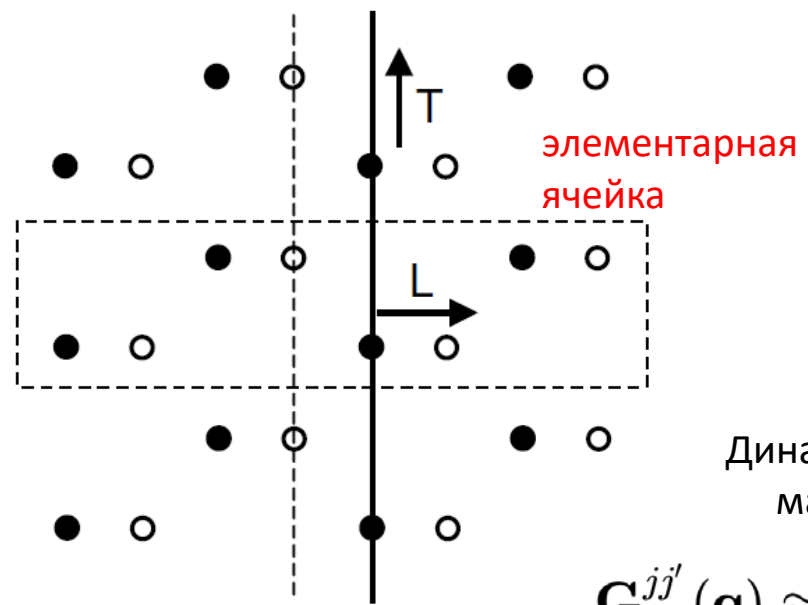
$$\sum_{s',j'} \left\{ \mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 M_s \delta_{ss'} \delta_{jj'} \right\} U_{s',\mathbf{q}}^{j'} \Rightarrow \det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 \right| = 0$$

Отсюда находятся $3n$ решений $\nu(\mathbf{q})$ (n – число атомов в элементарной ячейке)

Плотность фононных состояний и фононный спектр

Для вычисления динамической матрицы в реальных расчетах существуют различные подходы. Наиболее простой с идейной точки зрения – приближение «замороженных» фононов: атом в суперячейке смещается из положения равновесия, и вычисляются силы, действующие на другие атомы при таком смещении.

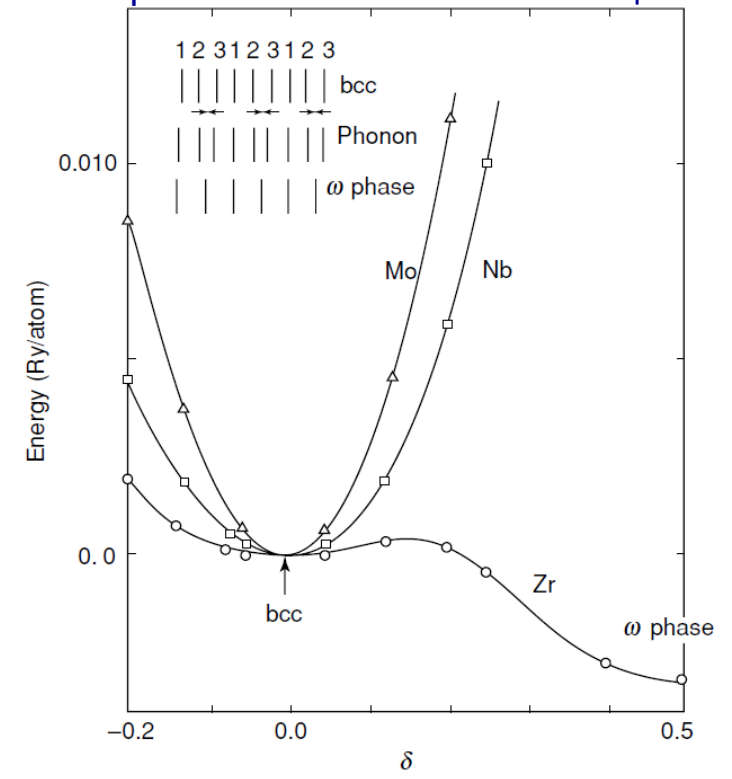
Суперячейка и смещение атомов



Динамическая матрица:

$$G_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) \approx - \frac{\Delta F_s^j}{\Delta \mathbf{R}_{s'}^{j'}}$$

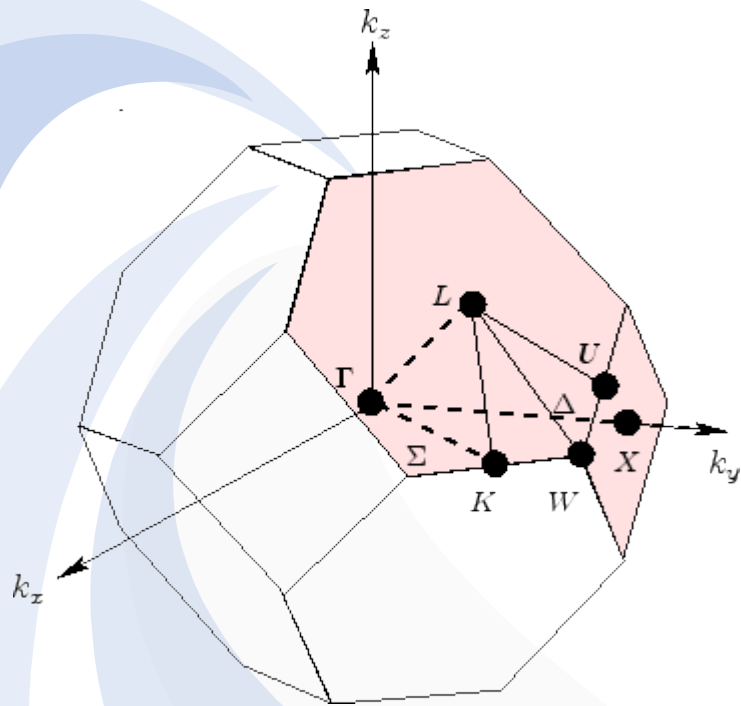
Энергия в зависимости от смещения



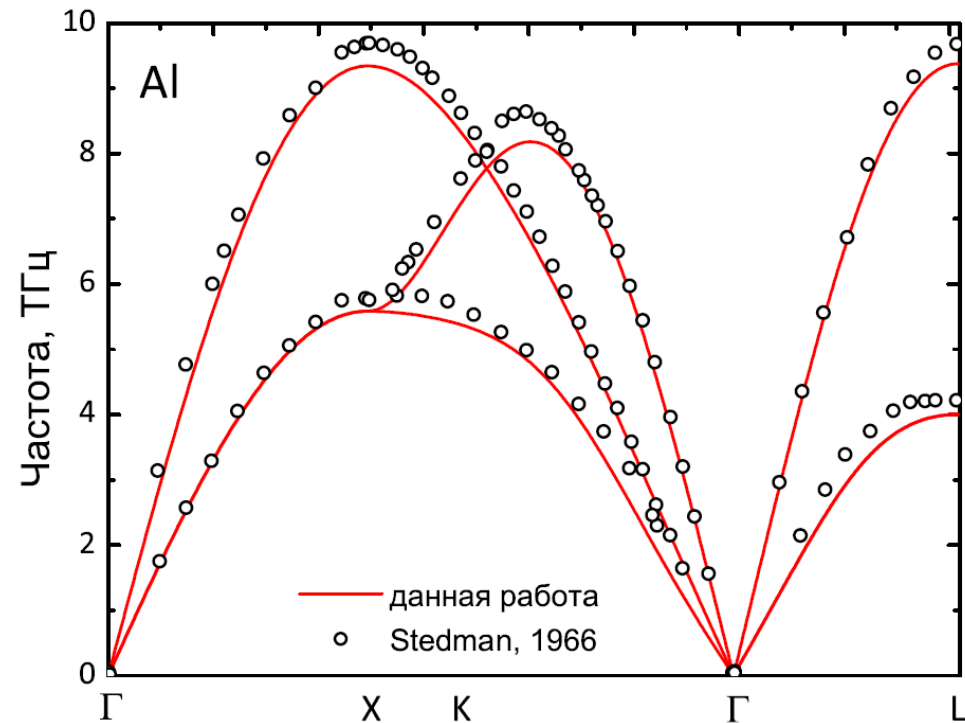
Фононные спектры, сравнение с экспериментом

Фононный спектр кристалла представляет собой скалярное поле $\nu(\mathbf{q})$. Для его изображения на графиках используют точки высокой симметрии: центр зоны Бриллюэна (Γ -точка), вершины многогранника, центры граней и т.д. На графике изображают значения $\nu(\mathbf{q})$ вдоль отрезков, соединяющих эти точки.

Зона Бриллюэна для гцк-решетки
Точки высокой симметрии



Кривые фононной дисперсии для Al



Квазигармоническое приближение

Свободная энергия кристалла:

$$F(V, T_i, T_e) = E_0(V) + F_e(V, T_e) + F_{ph}(V, T_i, T_e)$$

Фононный вклад (зависит от T_e через фононный спектр, λ – мода колебаний):

$$F_{ph}(V, T_i, T_e) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}(V, T_e) + k_B T_i \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}(V, T_e)}{k_B T_i} \right) \right]$$

Амплитуда тепловых колебаний (среднеквадратичное смещение):

$$\langle u^2(T_i) \rangle = \frac{\hbar}{2M_a N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}, \lambda}} \coth \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}}{2k_B T_i} = \frac{\hbar}{2M_a} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} g(\omega, T_e) \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i}$$

плотность состояний

При высоких температурах $\coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i} \approx \frac{2k_B T_i}{\hbar \omega}$

Тогда из критерия Линдемана:

$$T_m = T_{m0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 \left(\frac{\langle \omega_0^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle} \right); \quad \langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega, T_e) d\omega}{\omega^2}$$

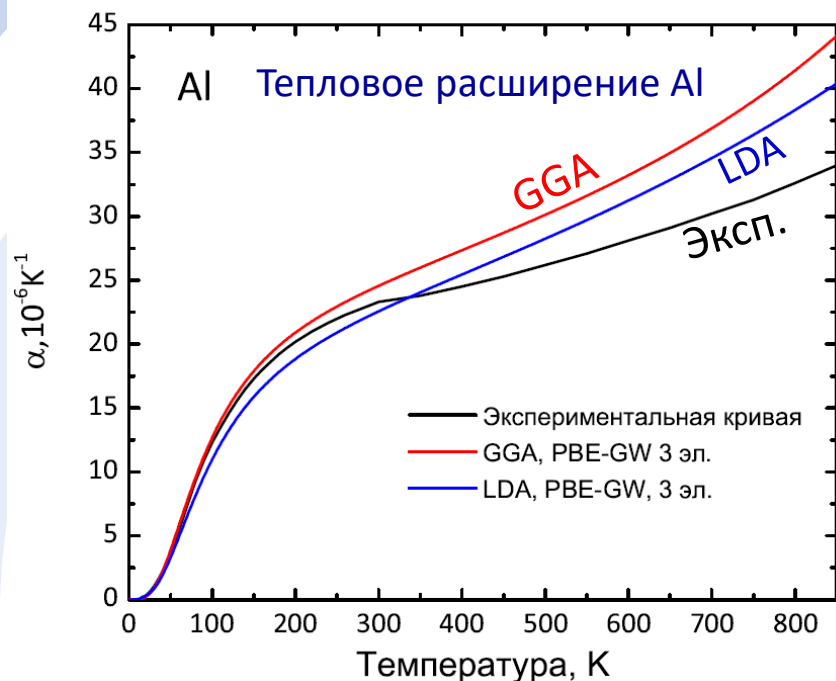
Коэффициент теплового расширения в квазигармоническом приближении

Коэффициент теплового расширения:

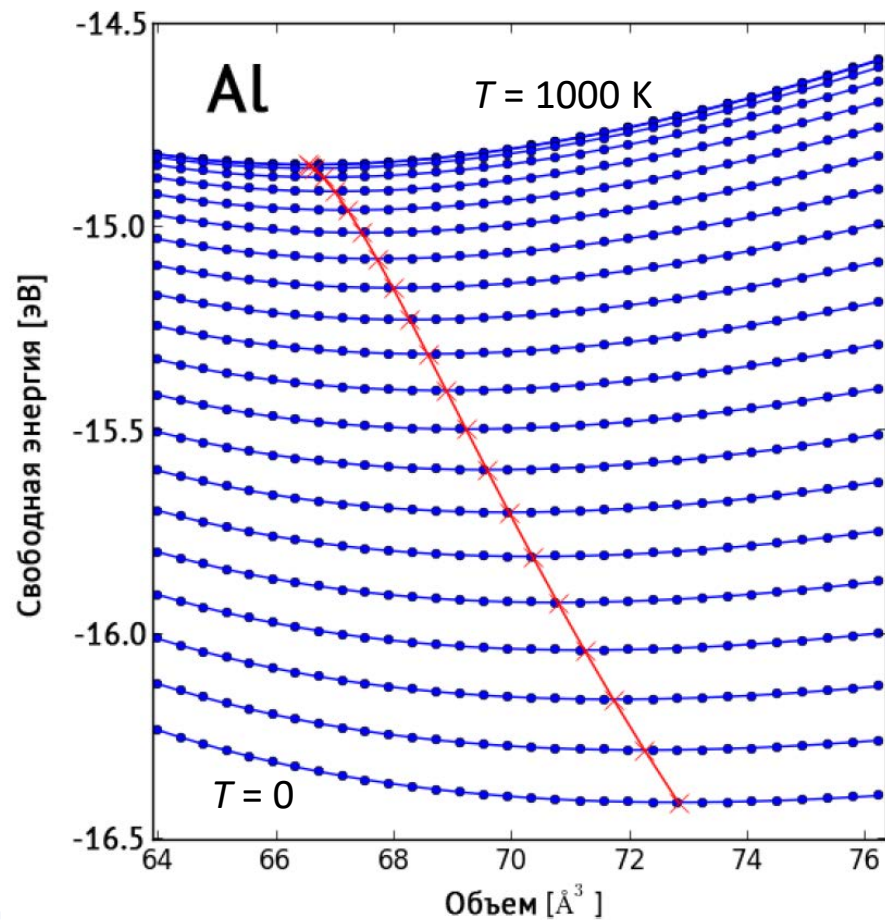
$$\alpha_L = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Равновесный объем при температуре $T = T_i = T_e$ и $P = 0$ находится из условия

$$\min_V F(V, T)$$

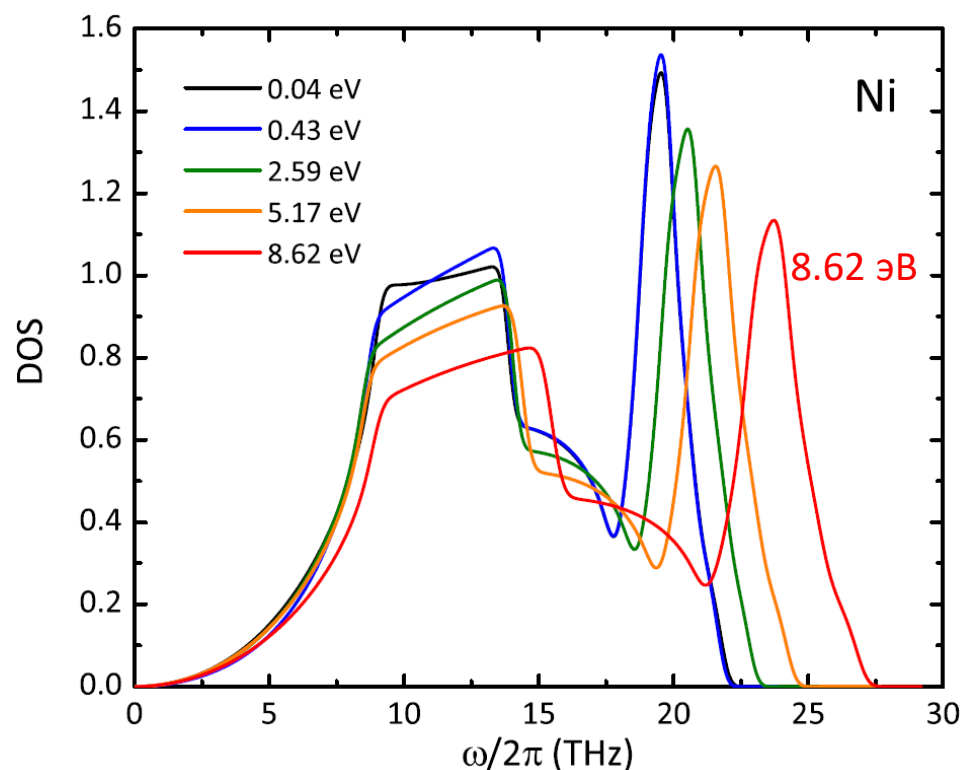
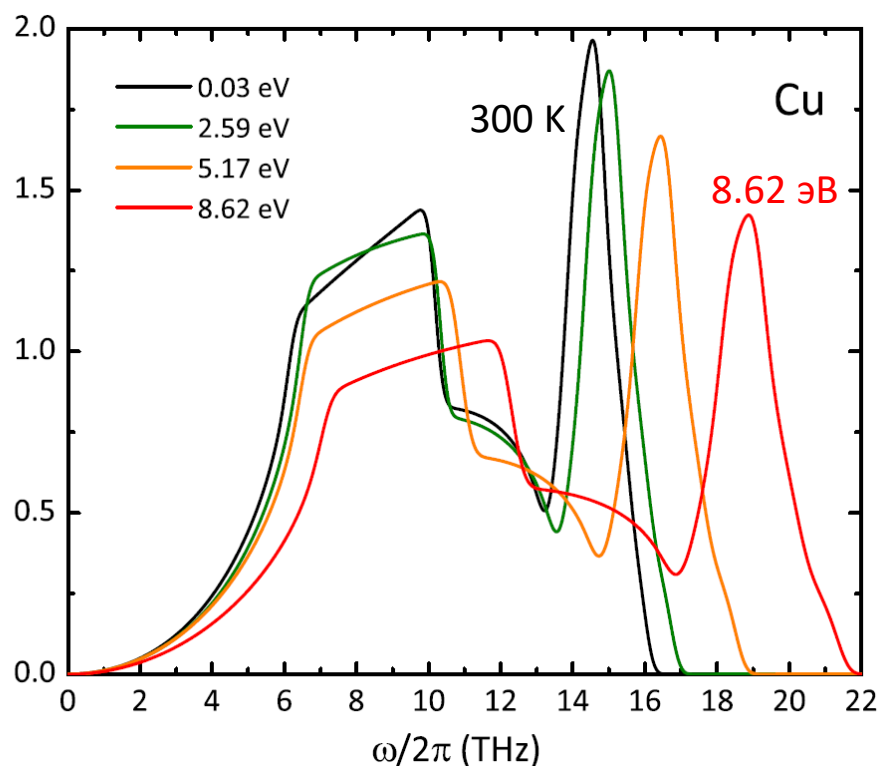


Свободная энергия гцк-Al на изотермах



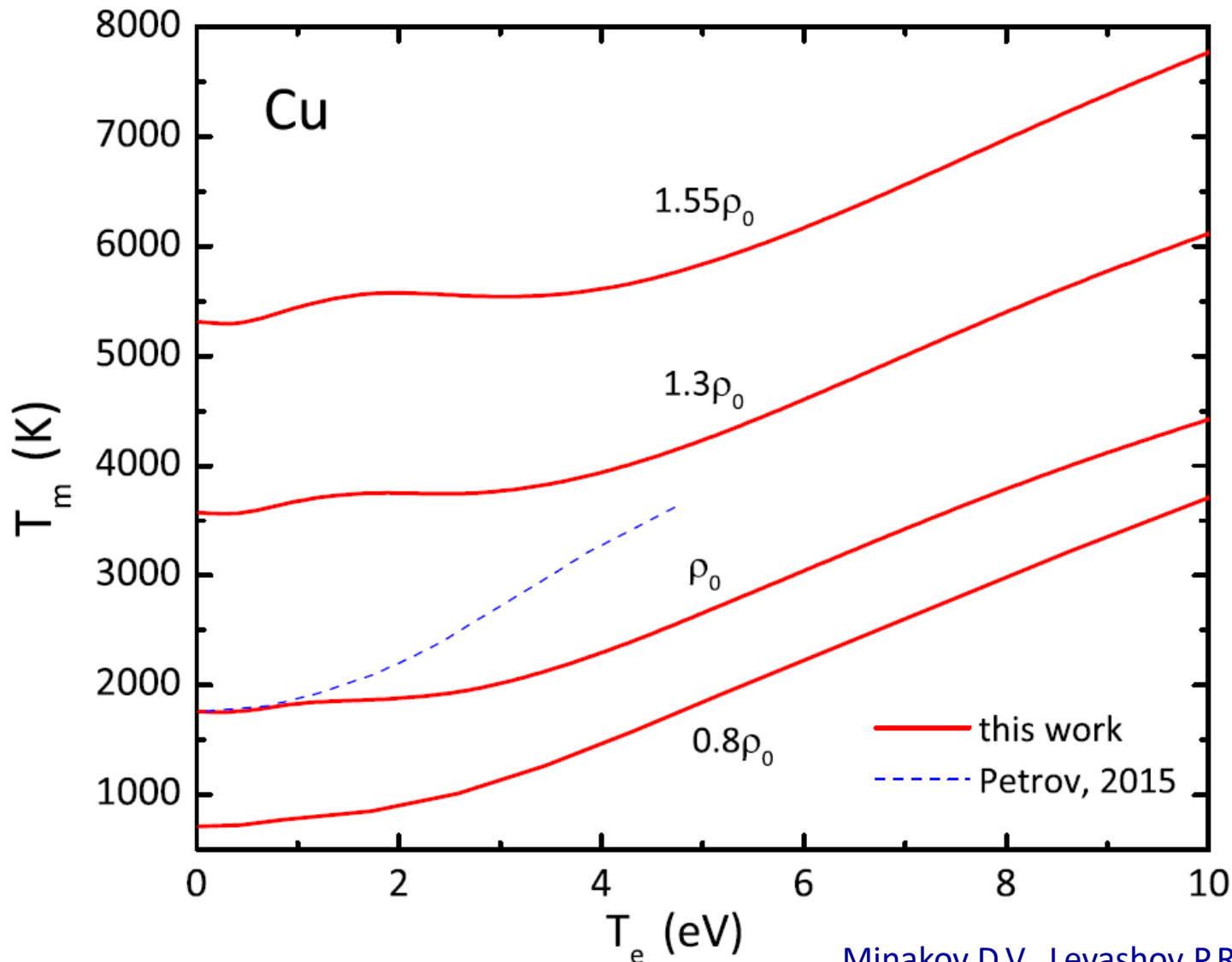
Зависимость фононных свойств от температуры электронов

Температура электронов задается с помощью распределения Ферми-Дирака, ионы установлены в узлы идеальной гцк-решетки



Наблюдается сильная зависимость фононной плотности состояний, что должно сказаться на кривых плавления

Кривые плавления для Cu с нагретыми электронами



Температура электронов задается функцией Ферми-Дирака, критерий Линдемана как в равновесном случае

Сильный рост температуры плавления с электронной температурой

Расчет фононной плотности состояний из МД-моделирования

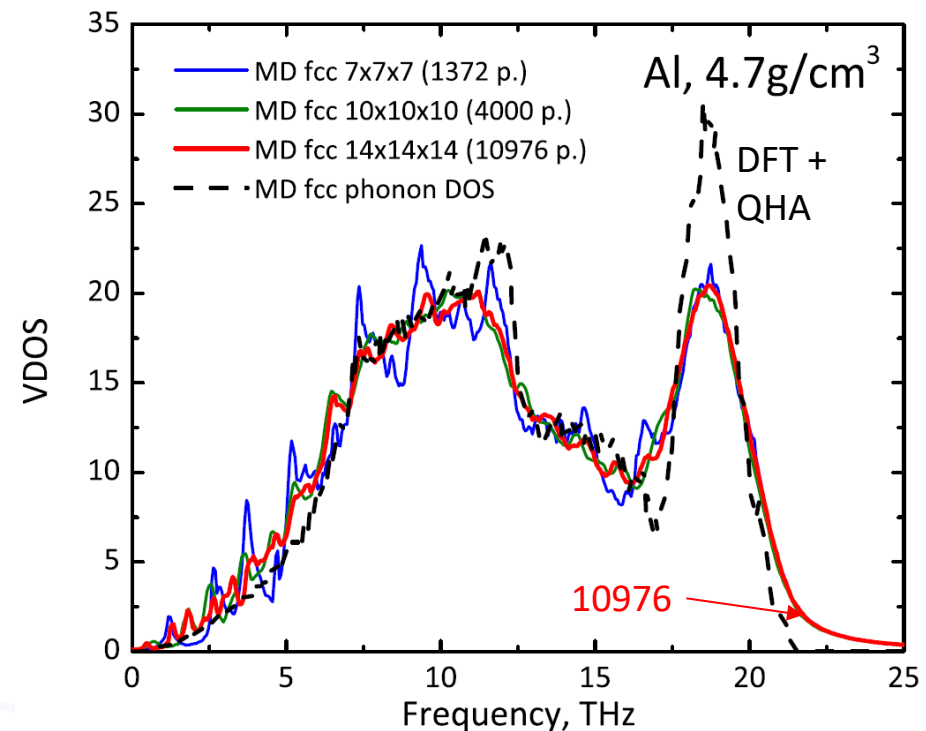
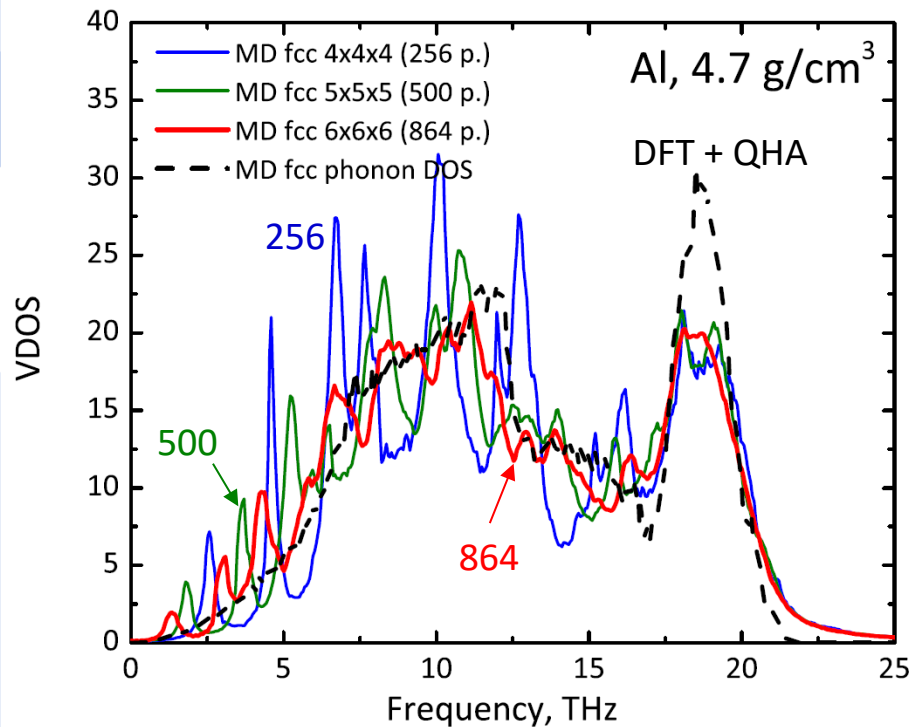
Плотность фононных состояний:

$$g(\nu) = \int_0^{\infty} Z(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$

Автокорреляционная функция скорости

$$Z(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}_0(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v}_0 \rangle}$$

МД-расчет для Al с потенциалом EAM Жаховского В.В. Гладкая зависимость достигается при числе частиц около 10^4



Расчет фононного спектра из МД-моделирования

Прямой расчет фононного спектра из КМД моделирования в настоящее время невозможен, для этого требуется как минимум несколько тысяч частиц. Для плотности фононных состояний необходимо вычислять автокорреляционную функцию скорость-скорость, для фононного спектра – продольный и поперечный спектры тока $J_{l,t}(\mathbf{k}, \omega)$

Фононный спектр меди, вычисленный из МД-моделирования. Использовалась нейронная сеть, обученная по КМД-конфигурациям

