

Исследование теплофизических свойств железа на основе *ab initio* расчетов и эксперимента по импульсному нагреву

*И. С. Гальцов, М. А. Парамонов, В. Б. Фокин, Д. В. Минаков,
А. В. Дороватовский, М. А. Шейндлин*

докладчик: Гальцов И. С.



Мотивация

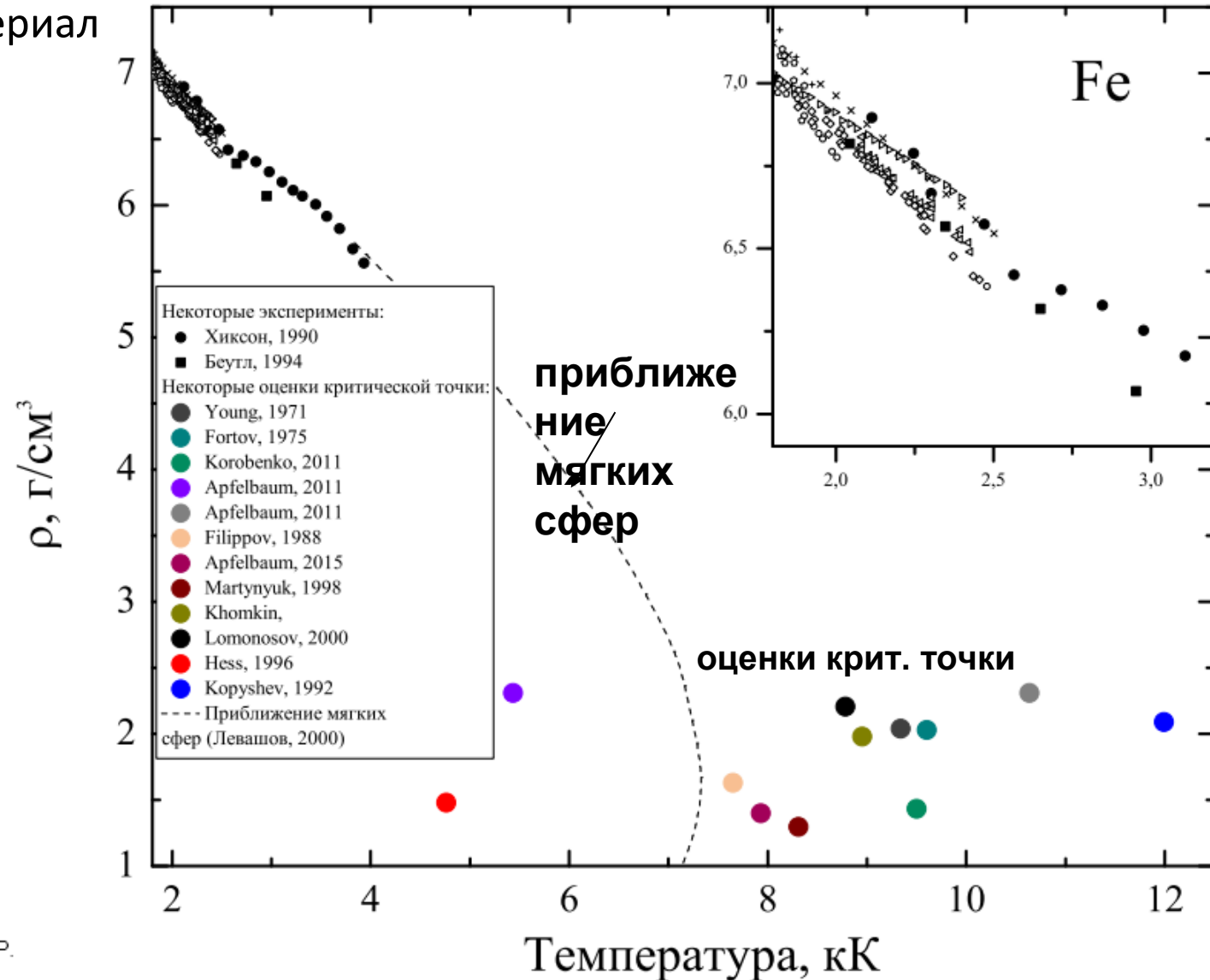
Железо - важнейший конструкционный материал

Анализ собранных экспериментальных данных:

1. Заметный разброс

- в плотности в точке плавления: $(6.95 \div 7.15) \text{ г/см}^3$,
- наклоне кривой теплового расширения: $(- 1.1 \div - 0.8) \text{ г/см}^3 \text{ кК}$,
- оценке температуры критической точки: $(5 \div 12) \text{ кК}$,
- оценке плотности в критической точке: $(1.3 \div 2.3) \text{ г/см}^3$

2. Недостаток данных при $T > 2.5 \text{ кК}$, их полное отсутствие при $T > 5 \text{ кК}$



Актуальность работы. Методы исследования

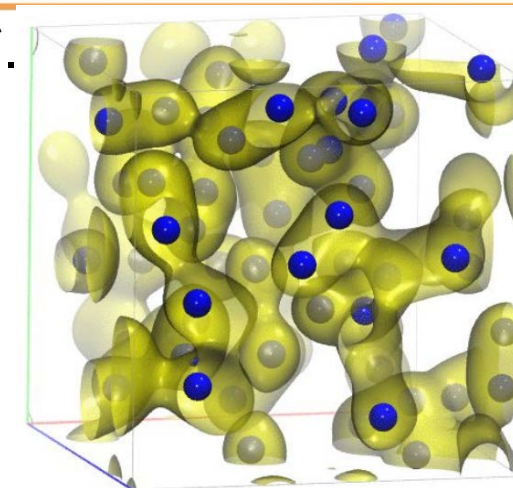
Расчеты проводились в программных пакетах VASP и GreeKuP*.

I. Квантовая молекулярная динамика:

- Электроны – квантовые и описываются в рамках метода функционала плотности (DFT)
- Ионы – классические и движутся под воздействием сил со стороны электронов и других ионов; потенциал взаимодействия не требуется

Параметры КМД-расчетов:

- GGA с корректировкой PBE для обменно-корреляционного функционала PAW потенциал с 8 валентными электронами
- Приближение коллинеарных спинов
- Baldereschi, Monkhorst-Pack 2x2x2
- Расчеты проводились для 108 ÷ 256 атомов в твердой и жидкой фазе, NVT ансамбль



II. Теория линейного отклика:

- Формула Кубо-Гринвуда (КГ) для получения электропроводности
- Преобразование Крамерса-Кронига (КК) для получения на основе КГ оптических свойств.

Параметры КГ + КК расчетов:

- 250 атомов для ОЦК, 256 - для ГЦК
- Усреднение по 5 конфигурациям в равновесии
- 2000 зон учтено при расчете матричных элементов электронных переходов

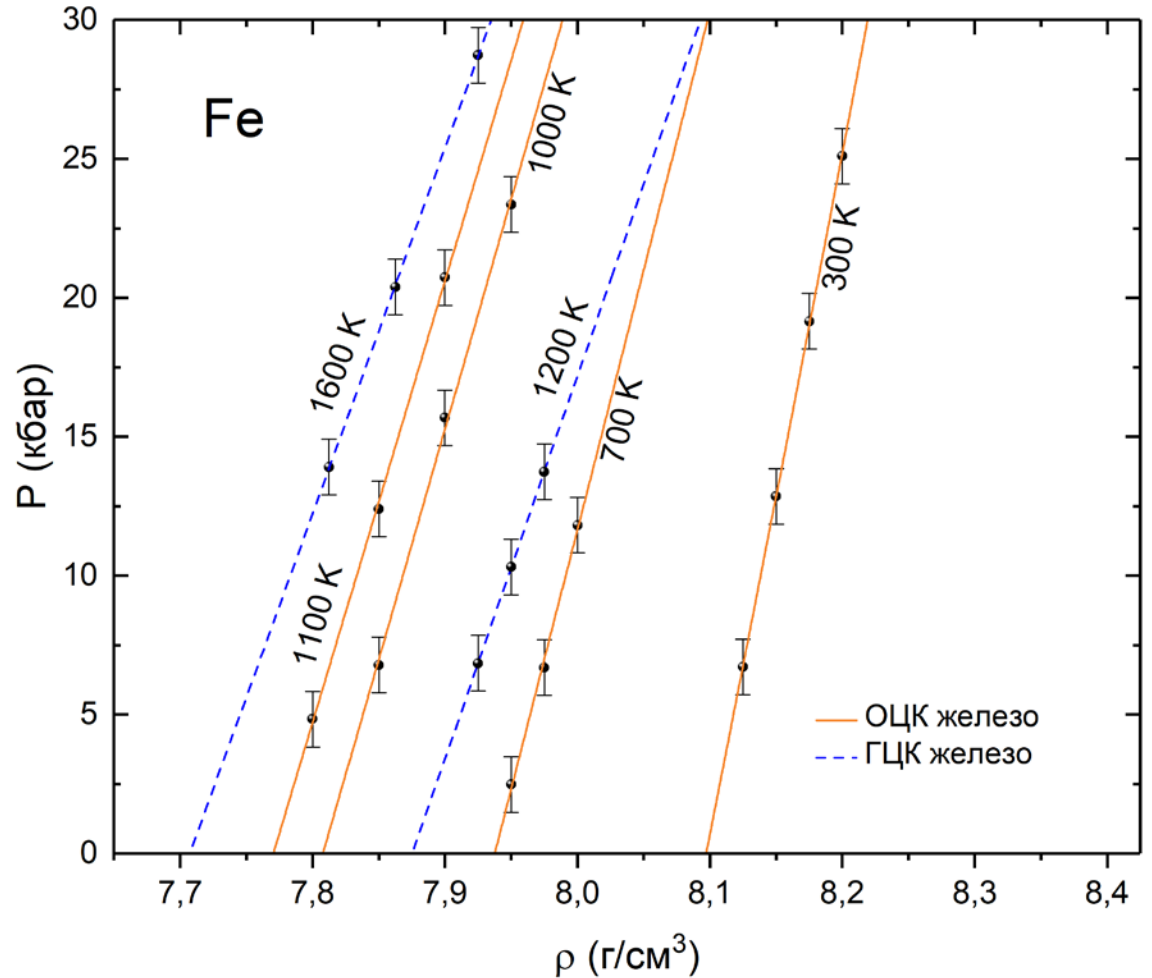
Изотермы твердого железа из КМД расчетов

Изотермы твердого железа восстановлены в диапазоне температур (300 ÷ 1600) К с учетом и без учета спиновой поляризации

Получены следующие величины плотности при нормальных условиях:

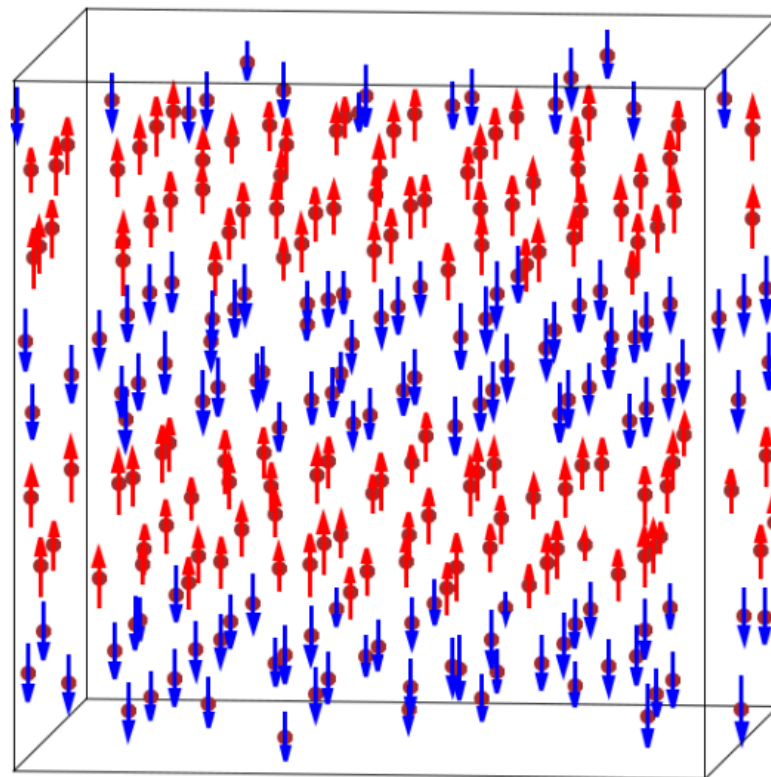
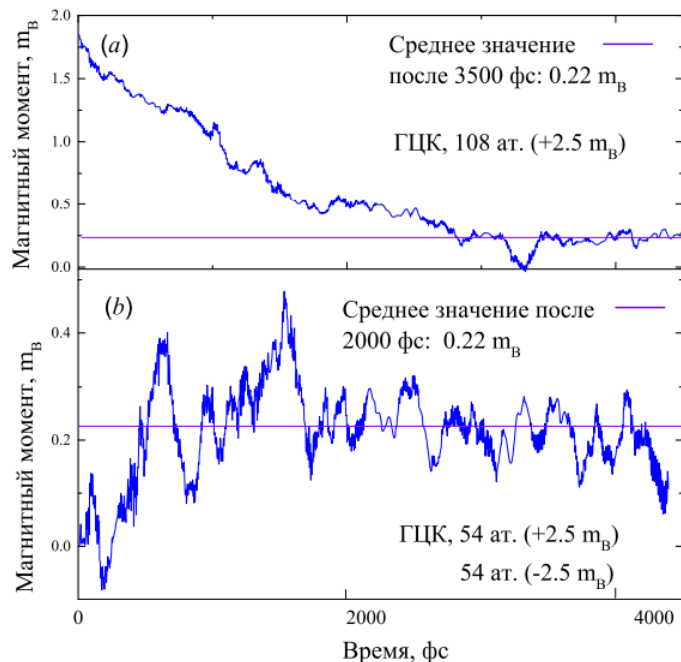
$$\rho_{SP} = 8.1 \text{ г/см}^3, \quad \rho_{NSP} = 8.93 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{exp}} = 7.87 \text{ г/см}^3$$



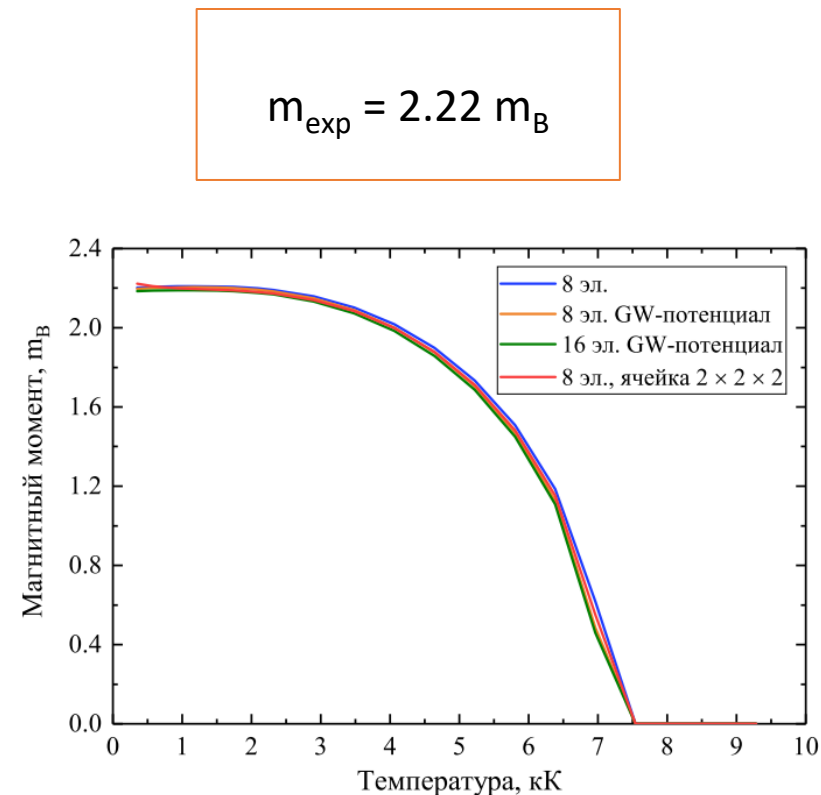
Изотермы твердого железа с учетом СП. Прямые - линейные аппроксимации полученных точек. Температуры указаны на прямых в К.

Описание магнитных свойств в ходе КМД*



Распределение магнитных моментов атомов в ГЦК железе при $T = 1200$ К после выхода на равновесие.

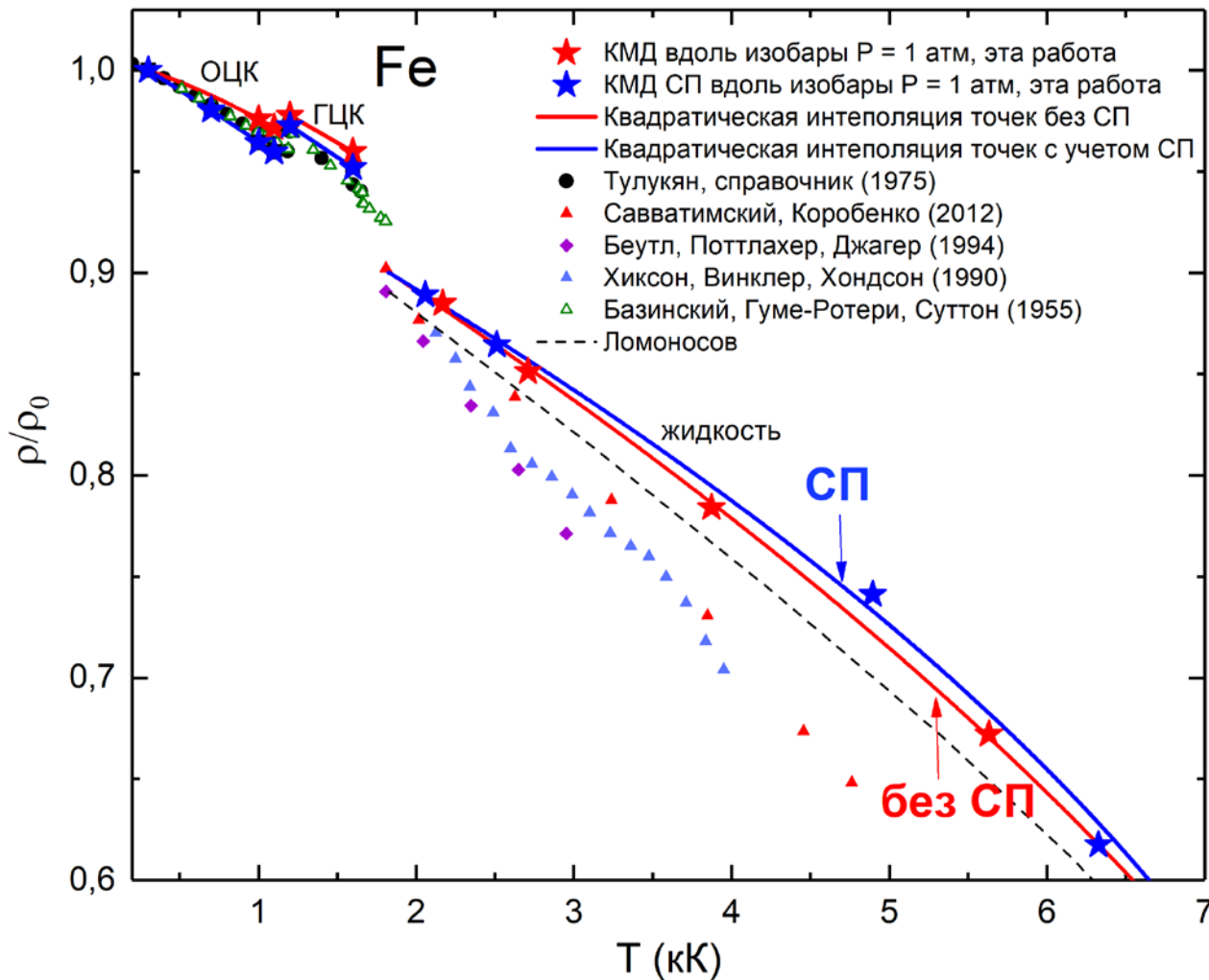
После выхода на равновесие в ходе КМД для ГЦК железа при 1200 К средний магнитный момент равен нулю.



Нагрев электронов в идеальной ОЦК решетке железа не описывает экспериментальное значение точки Кюри $T_c = 1043$ К.

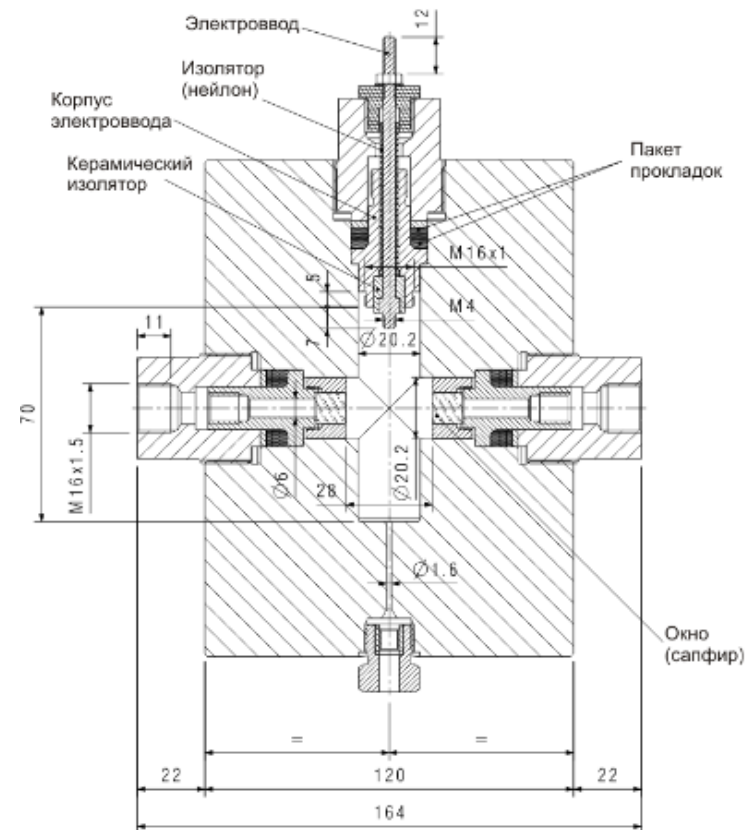
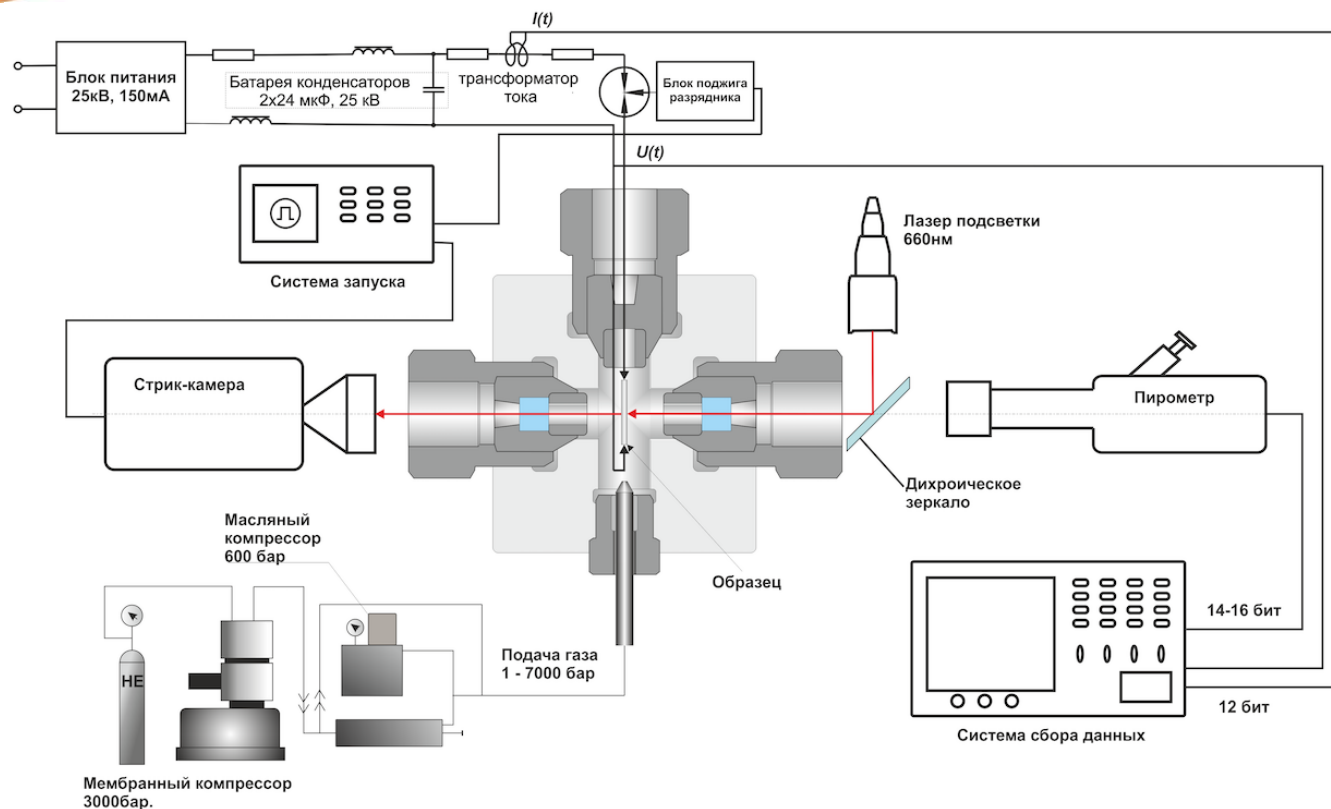
*Гальцов И. С., Минаков Д. В. Влияние учета спиновой поляризации на *ab initio* расчеты теплового расширения твердого железа // Вестник Объединенного института высоких температур. – 2022. – Т. 8. – С. 13-17.

Кривая теплового расширения железа



1. Учет спиновой поляризации в ОЦК фазе приводит к небольшой переоценке степени расширения (0.5 - 1 %).
2. Расчеты без спиновой поляризации в ОЦК фазе приводят к противоположному эффекту.
3. Оба подхода дают недооценку расширения в ГЦК фазе, но учет спина лучше описывает эксперимент (1 % с учетом СП, 2 % - без).
4. В жидкой фазе оба подхода дают идентичные результаты, ход кривой лучше всего согласуется с результатами Ломоносова И. В.

Схема экспериментальной установки



- Определение энтальпии, сопротивления и плотности электропроводных материалов
- Детектирование T выше 1300 К
- P в диапазоне от 1 до 7000 бар

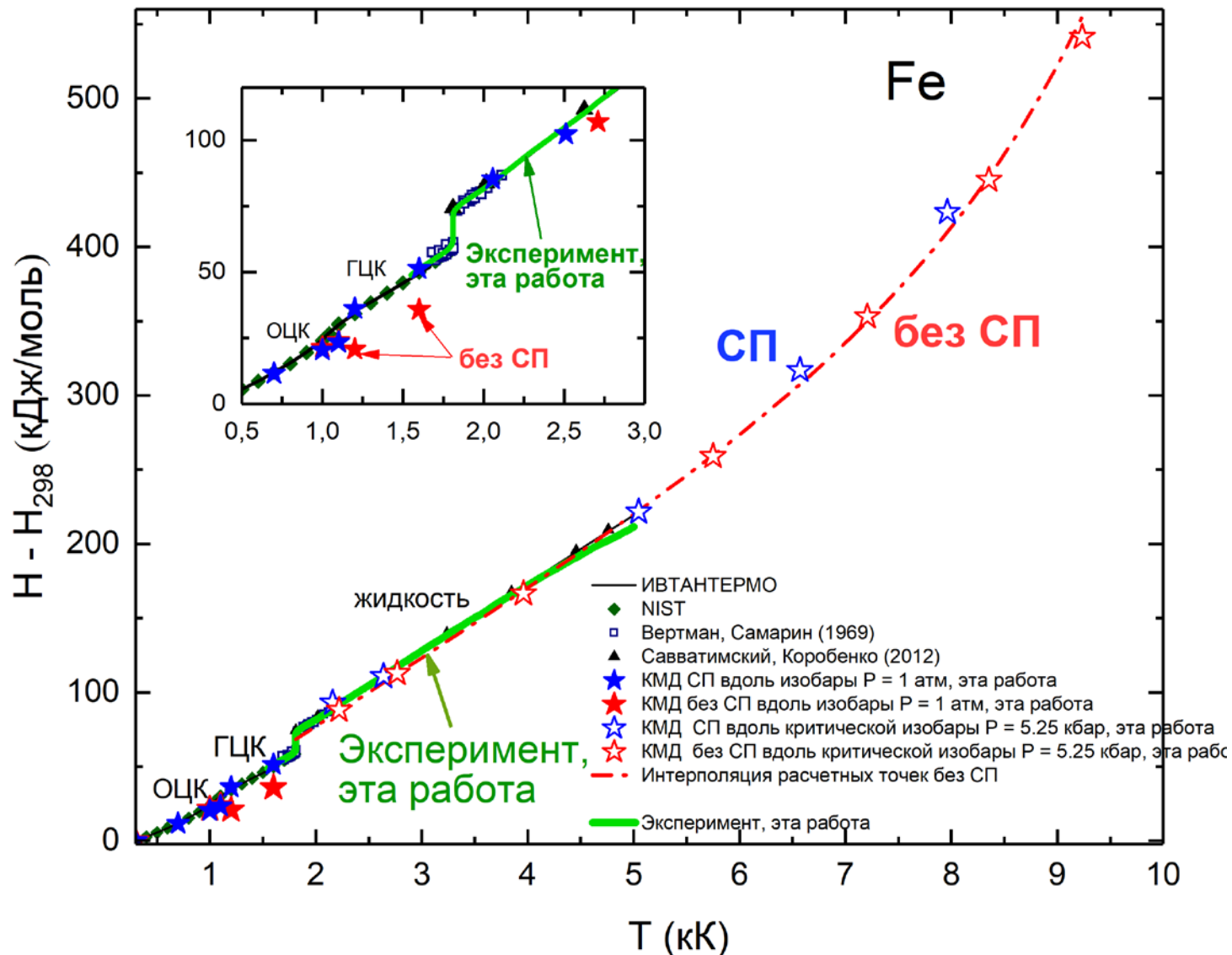
- Высокоскоростной яркостный пирометр
- Темп нагрева 10^8 К/с
- Гелий в качестве инертной среды
- Проволочные образцы длиной 15-25 мм и диаметром 0,35-1мм

Температурная зависимость энтальпии

1. Точки на кривой энтальпии от температуры в твердой фазе **без учета СП** лежат ниже эксперимента (36 % в ГЦК железе).

2. **Учет СП** позволяет существенно улучшить описание в твердой фазе, особенно ГЦК.

3. В жидкой фазе найденные обоими подходами точки лежат на одной кривой, близкой к эксперименту.



Удельное сопротивление в жидкой фазе

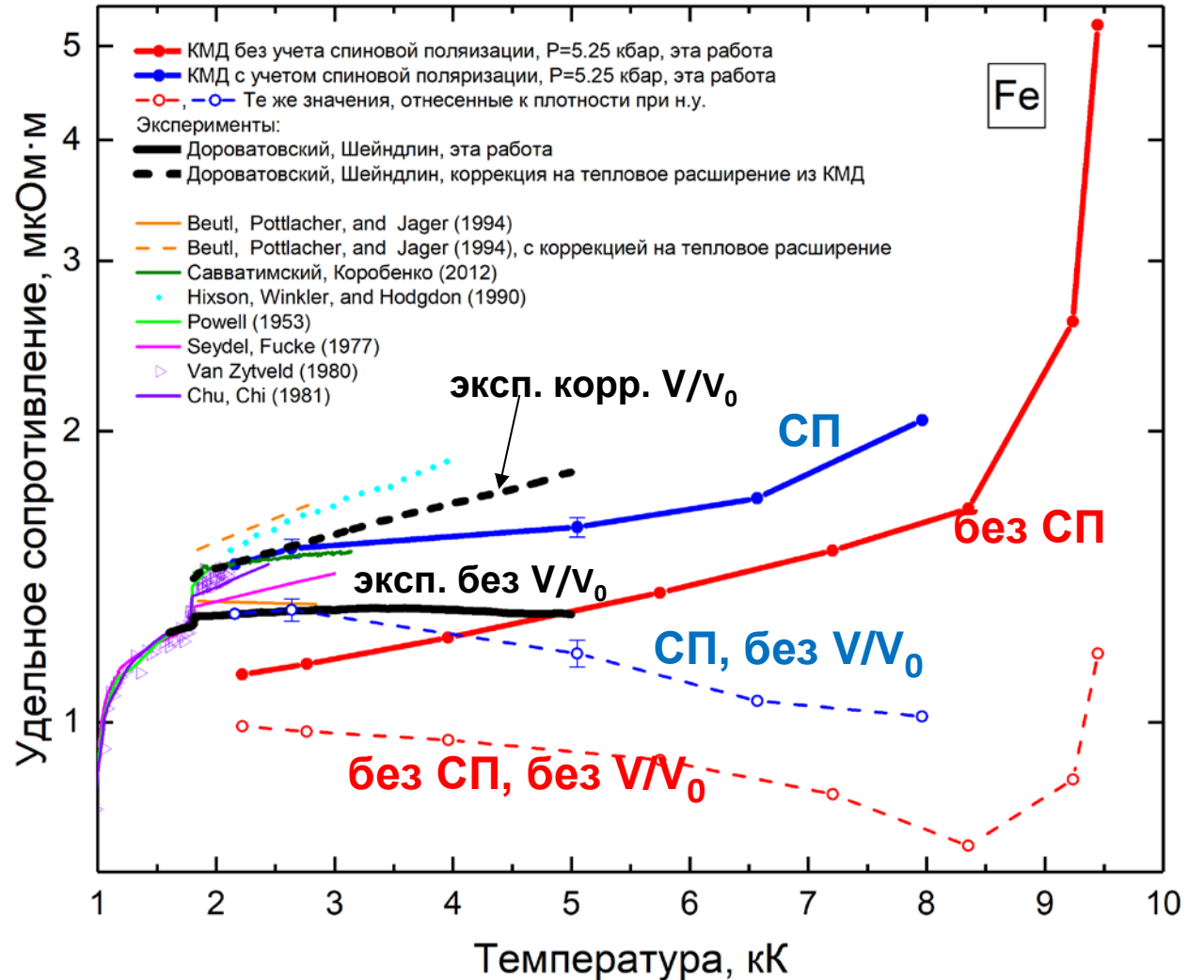
Динамическая электропроводность $\sigma(\omega)$

$$\mathbf{j}(\omega) = (\sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega))\mathbf{E}(\omega)$$

может быть найдена по формуле Кубо-Гринвуда в коде GreeKuP*:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3 m^2 \omega \Omega} \times \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \times \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)$$

На расчетную величину удельного сопротивления существенно влияет плотность. Поэтому расчеты с учетом СП заметно лучше описывают экспериментальные данные, так как лучше описывают плотность при нормальных условиях.



Преобразование Крамерса-Кронига

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} v.p. \int_0^{\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

позволяет рассчитать ряд мнимую часть проводимости. Далее можно найти ряд оптических свойств:

- действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \qquad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{\omega\varepsilon_0}$$

- действительную и мнимую части показателя преломления:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)} \qquad k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}$$

- отражательную способность:

$$r(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}{[1 + n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}$$

- нормальную спектральную излучательную способность:

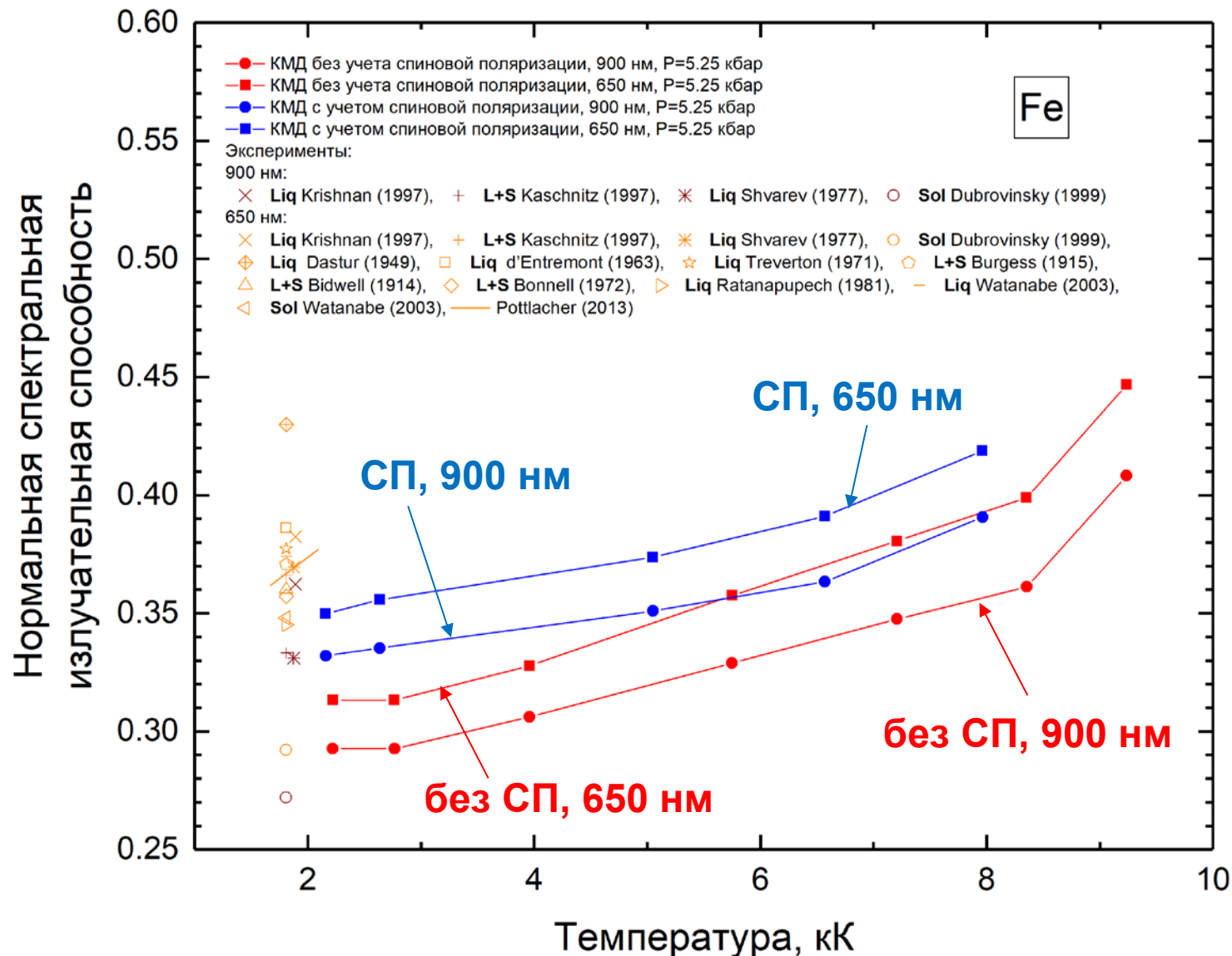
$$\epsilon(\omega) = 1 - r(\omega)$$

Спектральная излучательная способность

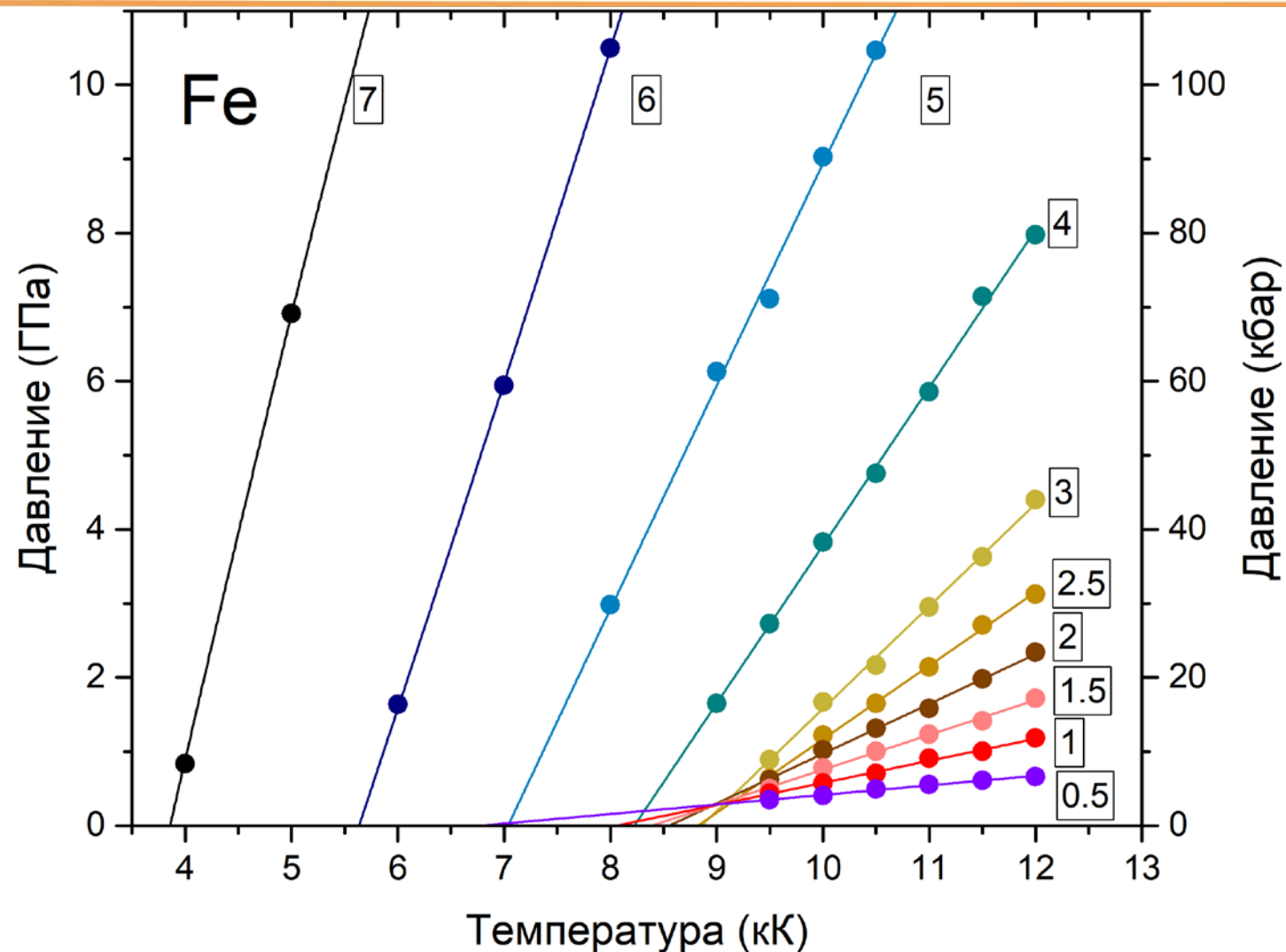
$$\epsilon(\omega) = 1 - r(\omega)$$

1. Знание о температурной зависимости излучательной способности имеет большое значение для эксперимента с пирометрическими методами измерения температуры.

2. Расчеты без учета спиновой поляризации дают заниженное значение нормальной излучательной способности в точке плавления.



Изохоры в жидкой фазе



Определение области критической точки
по пересечению изохор в окрестности $T = 9$ кК

Сверхкритические изотермы железа

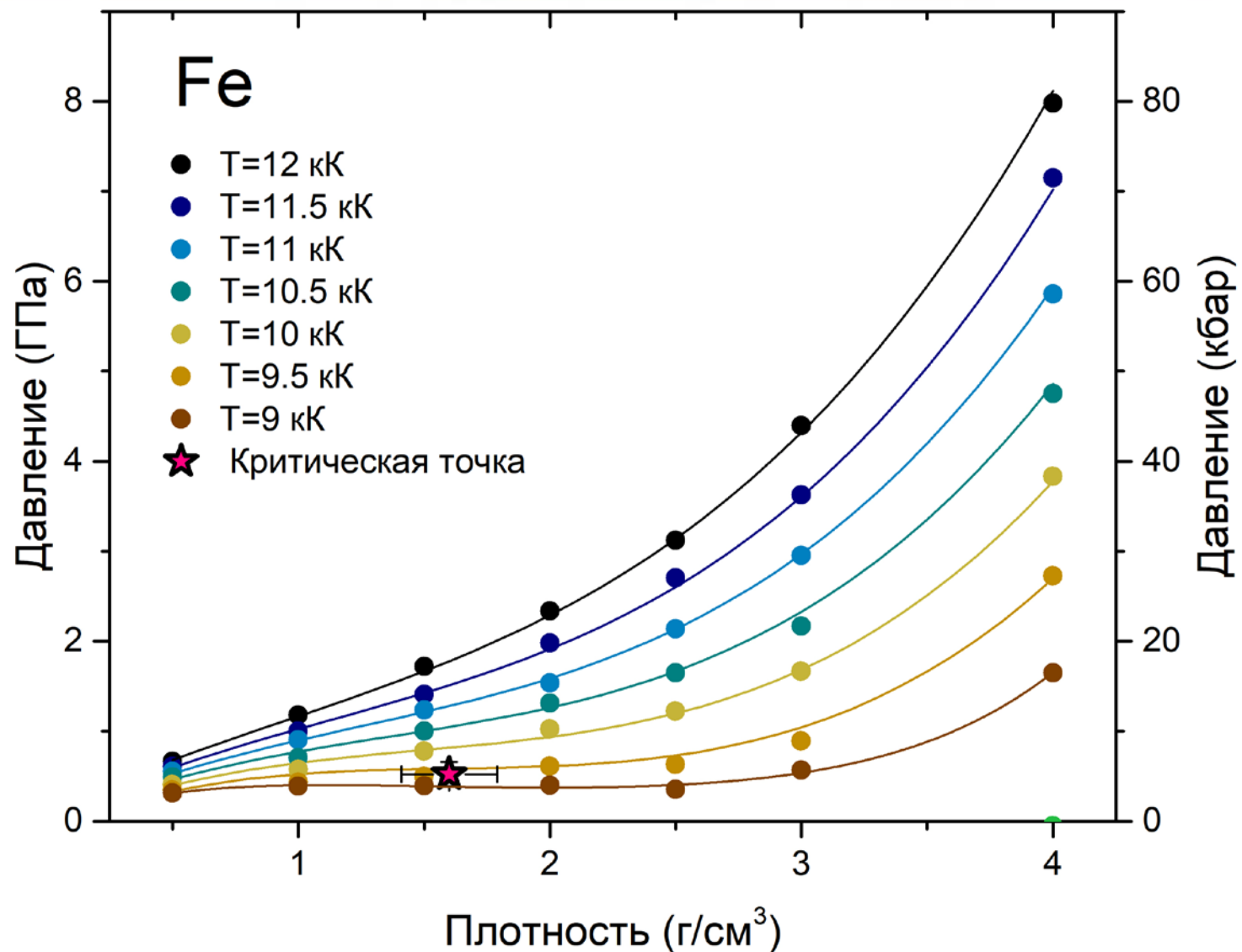
Оценка критической точки:

- $T_c = 9.5 \pm 0.4$ кК
- $P_c = 5.25 \pm 1.34$ кбар
- $\rho_c = 1.6 \pm 0.2$ г/см³
- $Z_c = 0.23 \pm 0.03$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T = 0$$

Процедура Монте-Карло (2000+ итераций):

- Приближение изохор с учетом статистической погрешности
- Расчеты изотерм, поиск точки перегиба



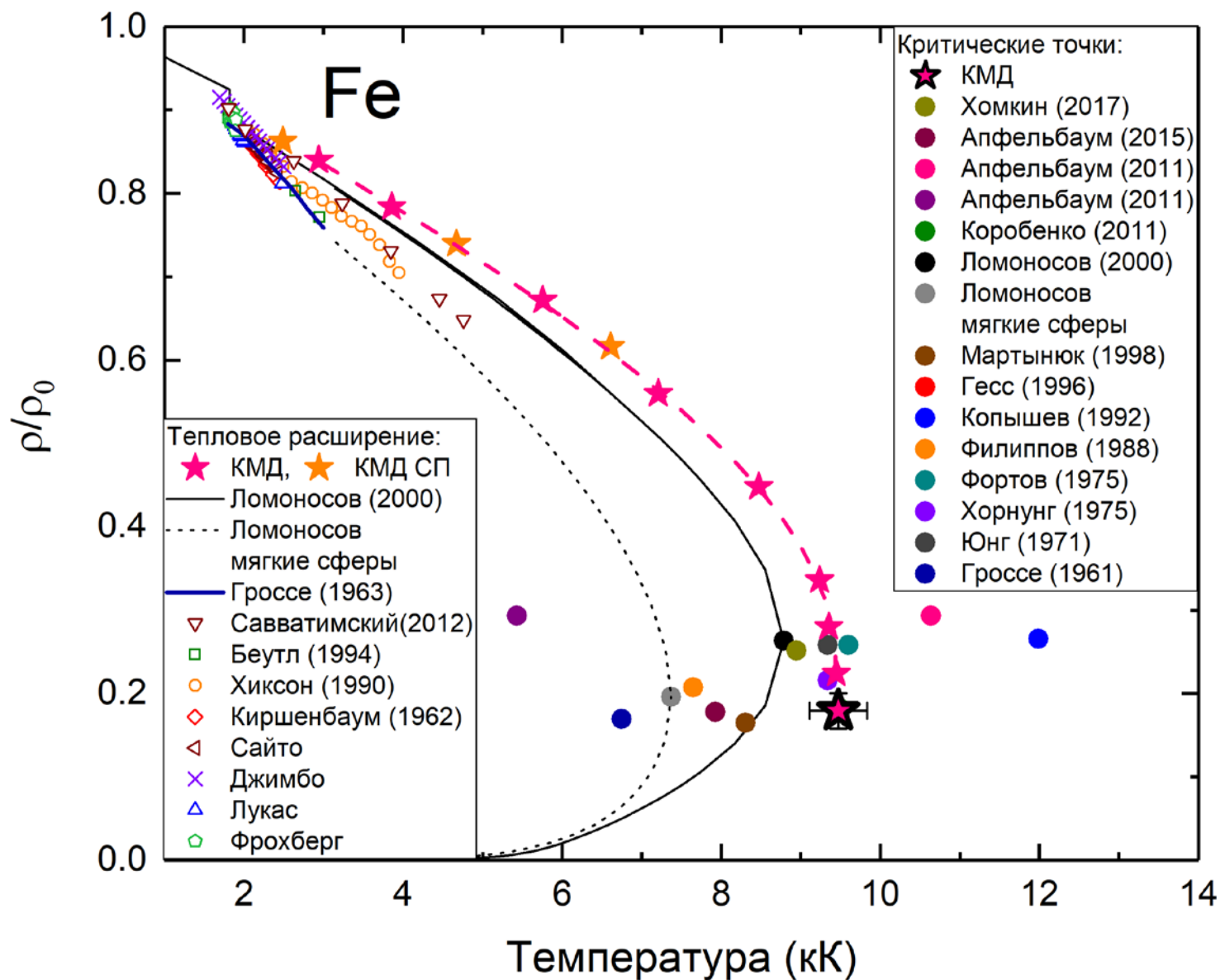
Фазовая диаграмма при низких плотностях

- $T_c = 9.5 \pm 0.4$ кК
- $P_c = 5.25 \pm 1.34$ кбар
- $\rho_c = 1.6 \pm 0.2$ г/см³
- $Z_c = 0.23 \pm 0.03$

Полученный наклон критической изобары близок к результатам УРС Ломоносова И. В.

Параметры полученной критической точки близки к оценкам

- по температуре: Хорнунга, Фортова, Юнга
- по плотности: Мартынюка, Апфельбаума, Филиппова, Ломоносова (модель мягких сфер), Гроссе



Выводы

- Методом КМД рассчитаны изотермы в твердом железе и несколько изохор в жидком, что позволило восстановить кривую изобарического расширения железа
- Учет СП позволяет значительно улучшить описание плотности Fe при н.у., полученной из КМД-расчетов (отличие от эксперимента составляет 3 % при учете СП и 14 % без нее)
- Учет СП приводит к завышению величины теплового расширения ОЦК-железа в координатах относительной плотности на 0.5-1% по сравнению с экспериментом, в то время как расчеты без СП дают противоположный эффект.
- Учет СП позволяет значительно улучшить описание температурной зависимости энтальпии для кристаллического железа. В жидкой фазе оба подхода дают одинаковую температурную зависимость, близкую к экспериментальной
- Корректное описание температурной зависимости удельного сопротивления железа в жидкой фазе возможно лишь с учетом СП. Это напрямую связано со значением плотности при н. у.
- Восстановлена температурная зависимость нормальной спектральной излучательной способности железа в жидкой фазе для двух длин волн. Учет СП дает лучшее согласие с экспериментом вблизи плавления.
- По пересечению изохор в жидкой фазе найдены параметры железа в критической точке. Полученные результаты согласуются с рядом оценок известных авторов.

Формула Кубо-Гринвуда

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3 m^2 \omega \Omega} \times \\ &\times \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ &\times (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \times \\ &\times \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \end{aligned}$$

- Ψ_{ik} – собственные функции гамильтониана Кона-Шэма (электронные орбитали)
- ϵ_{ik} – собственные значения (электронные энергии)
- n – номер зоны, \mathbf{k} – волновой вектор в зоне Бриллюэна
- масса электрона m_e , e – абсолютная величина заряда электрона
- $W(\mathbf{k})$ – вес \mathbf{k} -точки в зоне Бриллюэна
- $f(\epsilon_{ik})$ – распределение Ферми-Дирака
- Ω - объем суперъячейки моделирования в прямом пространстве
- $\hbar\omega$ - квант поглощаемой или испускаемой энергии

Преобразование Крамерса-Кронига*

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} v.p. \int_0^{\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

На практике (в коде):

$$\sigma_2(\omega) \approx -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega'$$

- малая мнимая добавка нужна для преодоления особенности в знаменателе,
- правомерность обрезки по частоте проверена прямым вычислением несобственного интеграла

Выход моделируемой системы на равновесие

Изменение во времени
(a) давления,
(b) энергии на атом и
(c) намагниченности в системе

на протяжении одного КМД-расчета для ГЦК-железа при 1200 К, 256 атомов в расчетной ячейке при начальном задании 108 моментов величиной $+2.5 \mu_B$ и 108 величиной $-2.5 \mu_B$. Серая вертикальная линия обозначает время, при котором намагниченность в системе достигает равновесия. Оранжевые кривые на всех подграфиках – плавающие средние, взятые по 1 пс в обе стороны.

