

Южно-Уральский государственный университет
Кафедра компьютерного моделирования и
нанотехнологий

*Первопринципное
компьютерное моделирование
взаимодействий атомов в
тройной системе Fe-Si-C.*

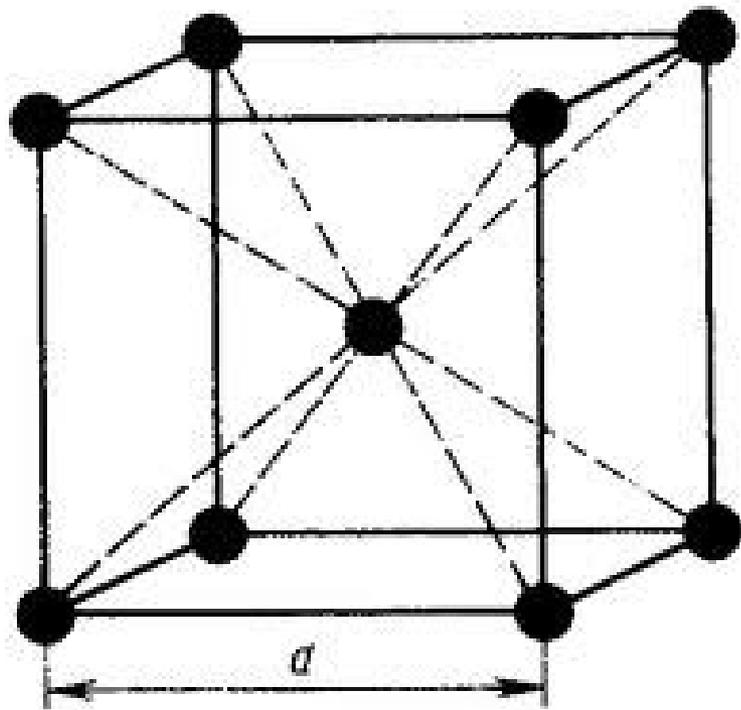
Ридный Я.М., Мирзоев А.А.

Март, 2017

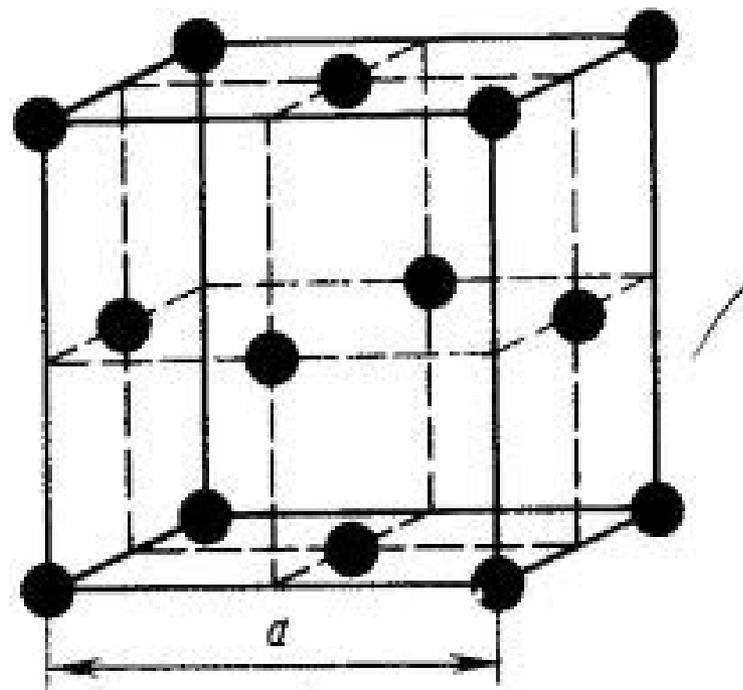
Актуальность



Железо

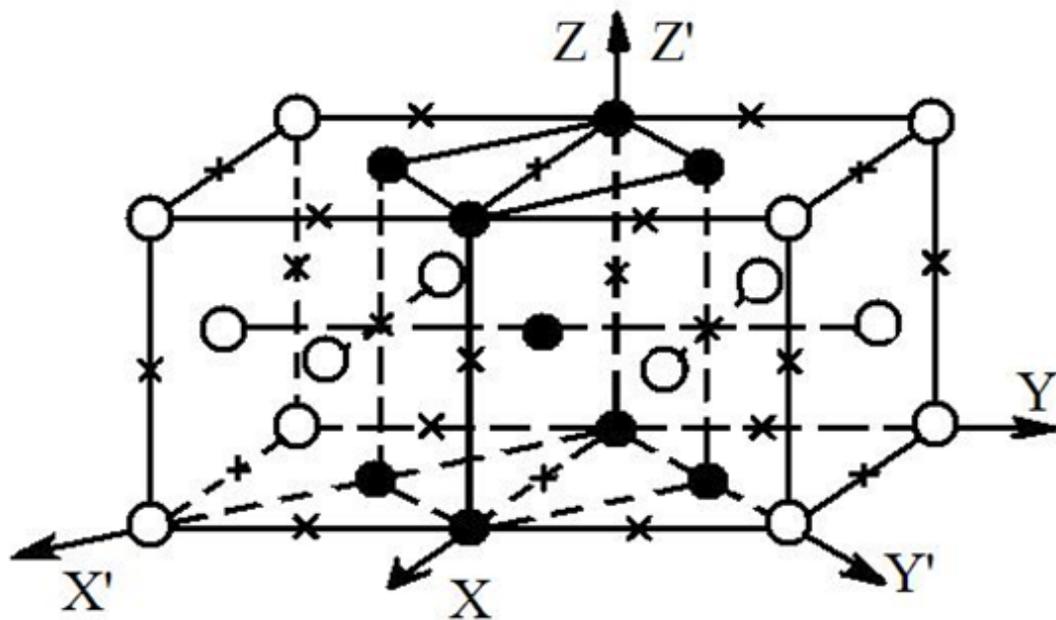


ОЦК



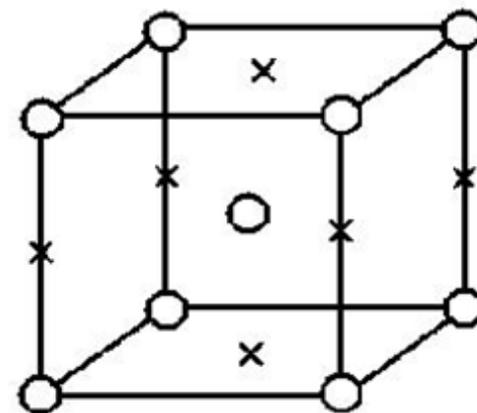
ГЦК

Деформация Бейна



а

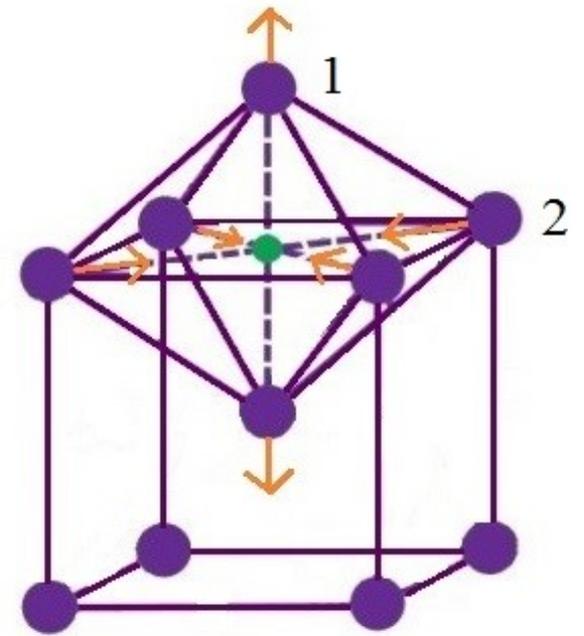
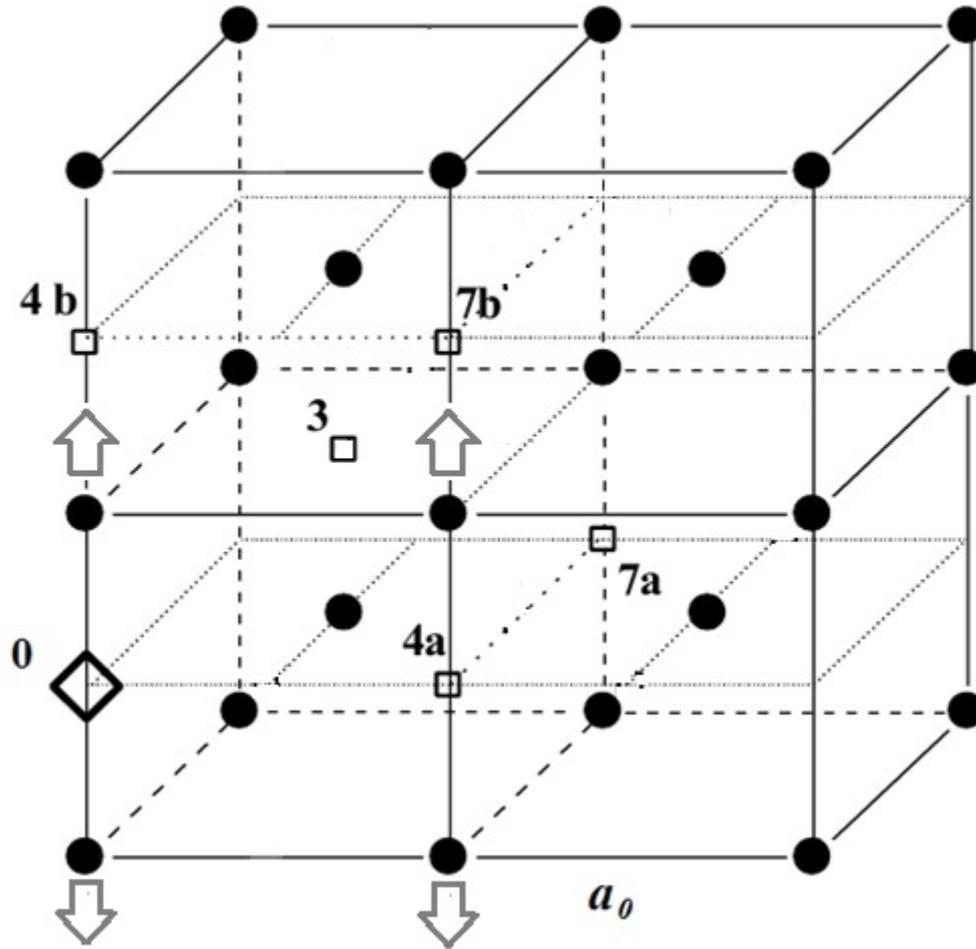
ГЦК



б

ОЦК

Теория Зинера-Хачатуряна



Октапоры z-типа

1. C. Zener. Phys. Rev. 74, Iss. 6. 639–647 (1948).

2. А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.

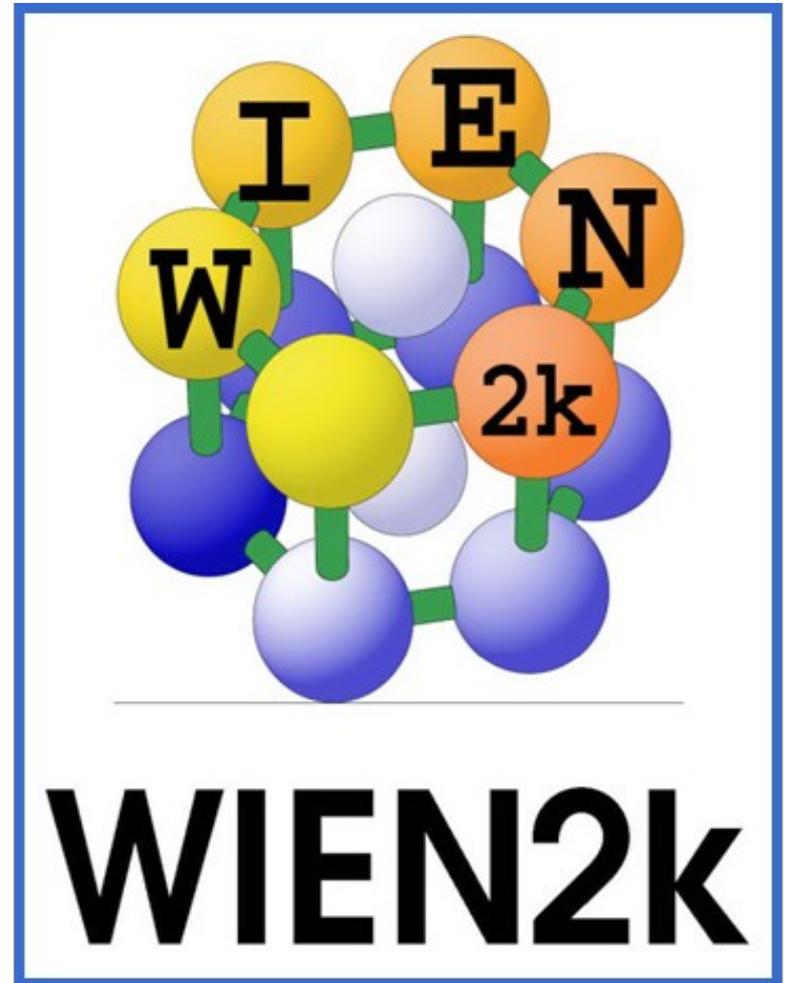


Цель работы

Первопринципное
компьютерное
моделирование
взаимодействий атомов в
тройной системе Fe-Si-C

Метод расчета

Пакет WIEN2k
Метод линейных
присоединенных плоских
волн (LAPW)
Теория функционала
плотности (DFT)
Обобщенное градиентное
приближение (PBE-GGA)



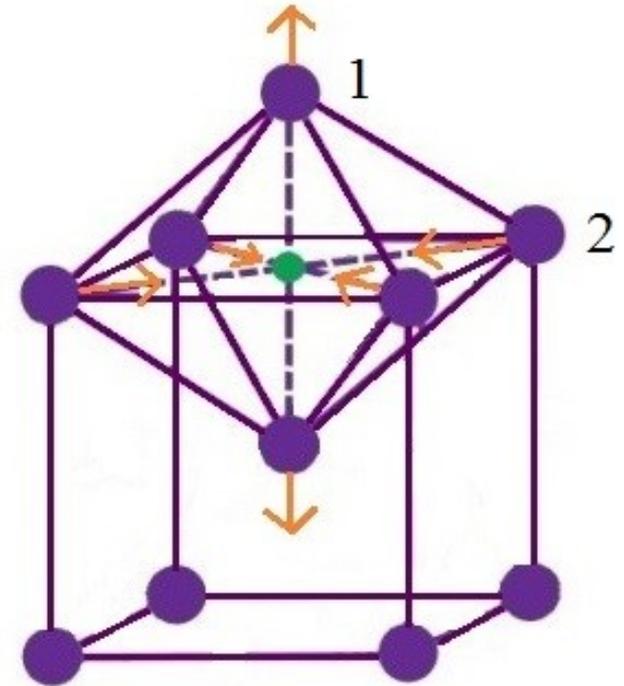
<http://www.wien2k.at>



Система Fe-C

Растворение углерода в ОЦК- и ОЦТ-железе

Тип решётки (Работа)	Метод расчета	Первая сфера, %	Вторая сфера, %
ОЦК [1]	Псевдопот.	23,8	-1,9
ОЦТ [2]	Псевдопот.	24,3	-1,8
ОЦТ [3]	Псевдопот.	26	-1,5
ОЦК (Данная работа)	Полнопот.	24	-2
ОЦТ (Данная работа)	Полнопот.	25	-2



2,835 Å \longrightarrow 2,85 Å

1. Domain, C. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – P. 144112.

2. Jiang, D.E. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – P. 214103.

3. Ohtsuka, H. First-principles Calculation of Effects of Carbon on Tetragonality and Magnetic Moment in Fe–C System. / H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno et. al. // ISIJ International. – 2015. – Vol. 55, № 11. – pp. 2483–2491.

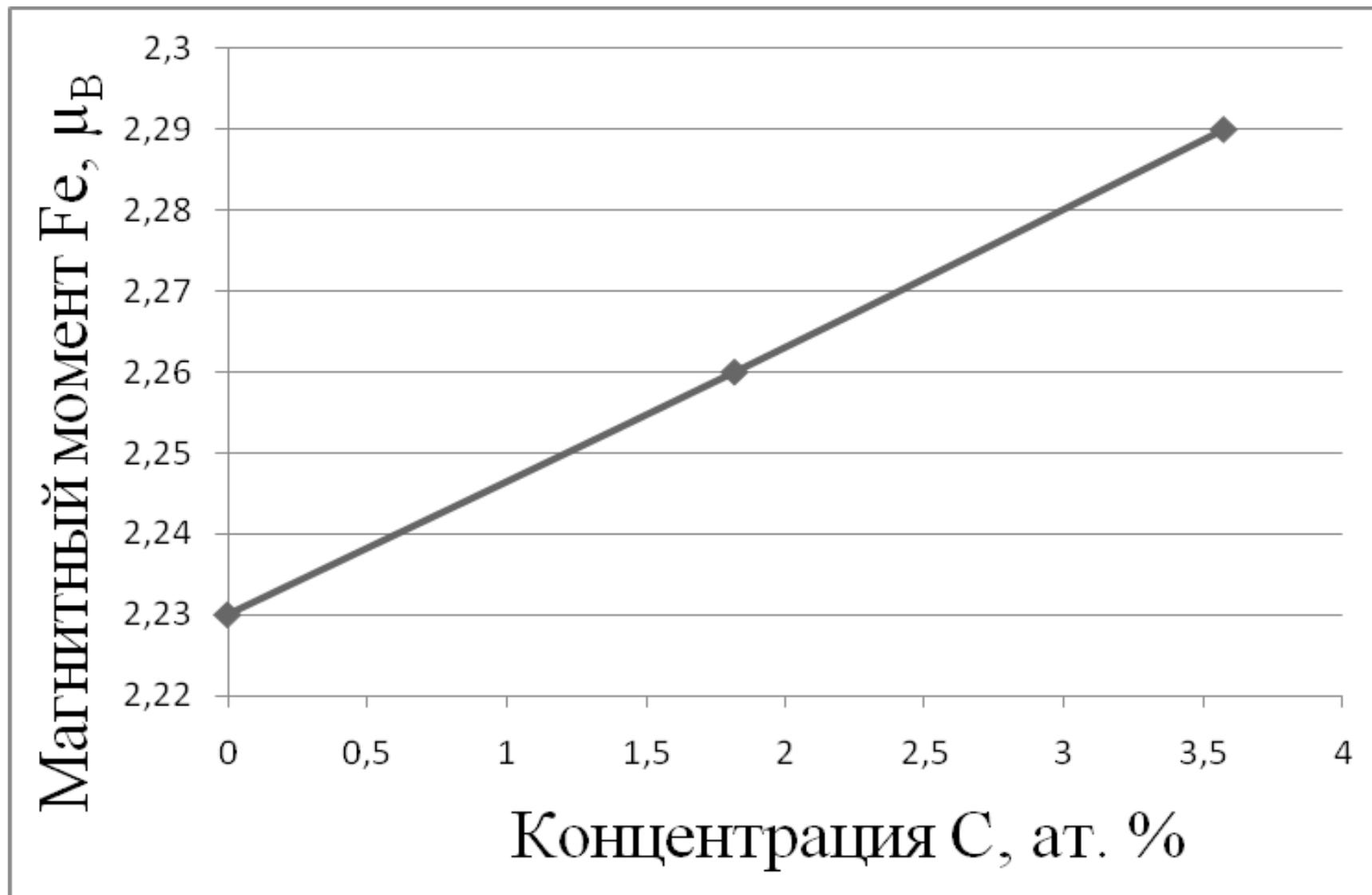
Магнитные моменты атомов железа

Номер координационной сферы	1	2	3
ОЦК [1], μ_B	1,72	2,29	2,5
ОЦТ [3], μ_B	1,66	2,2	2,39
ОЦК (Данная работа), μ_B	1,7	2,23	2,4
ОЦТ (Данная работа), μ_B	1,72	2,22	2,4

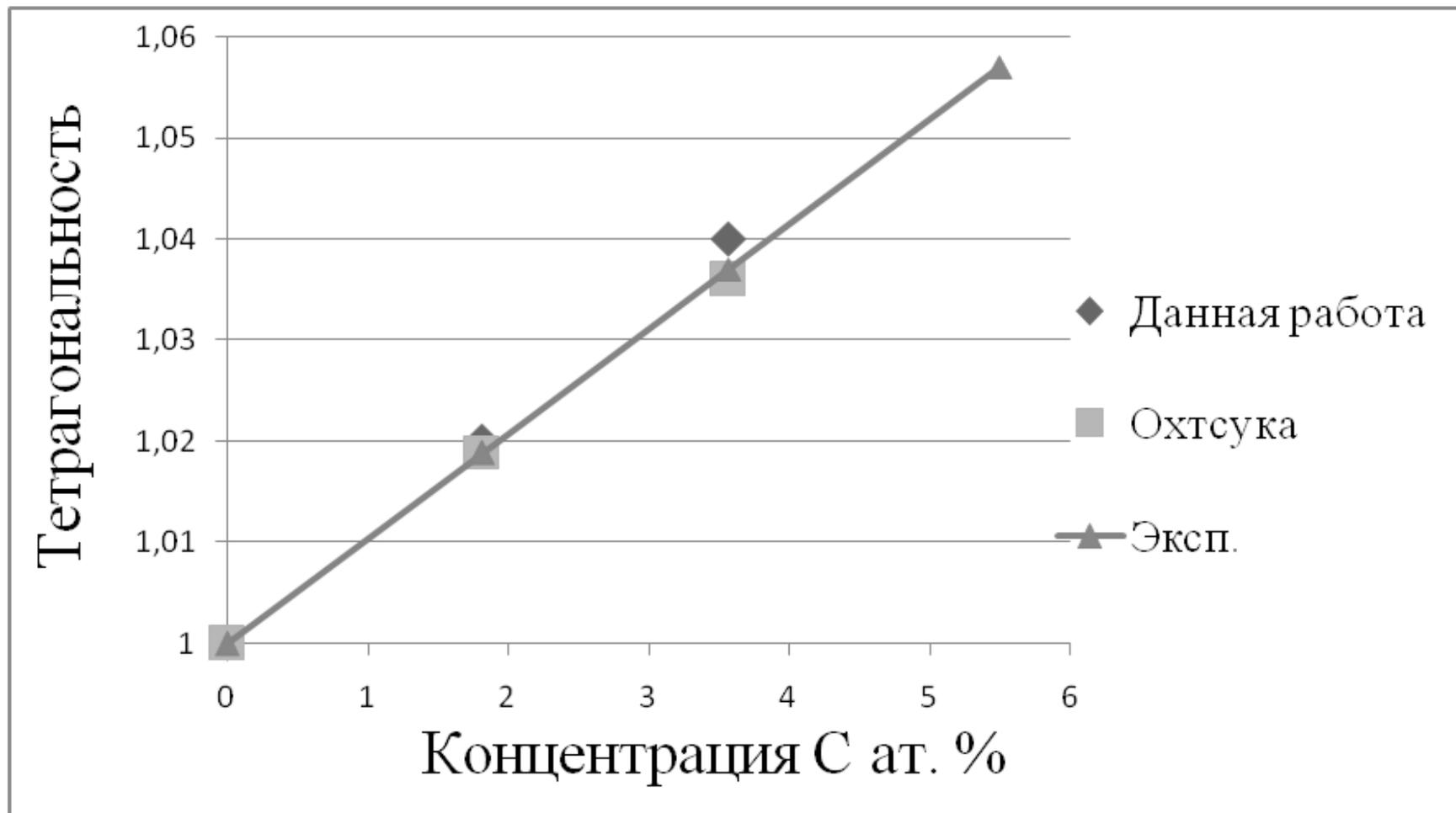
1. Domain, C. Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in α -Fe / C. Domain, C.S. Becquart, J. Foct // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – P. 144112.

3. Ohtsuka, H. First-principles Calculation of Effects of Carbon on Tetragonality and Magnetic Moment in Fe–C System. / H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno et. al. // ISIJ International. – 2015. – Vol. 55, № 11. – pp. 2483–2491.

Зависимость среднего магнитного момента на атом железа от концентрации углерода

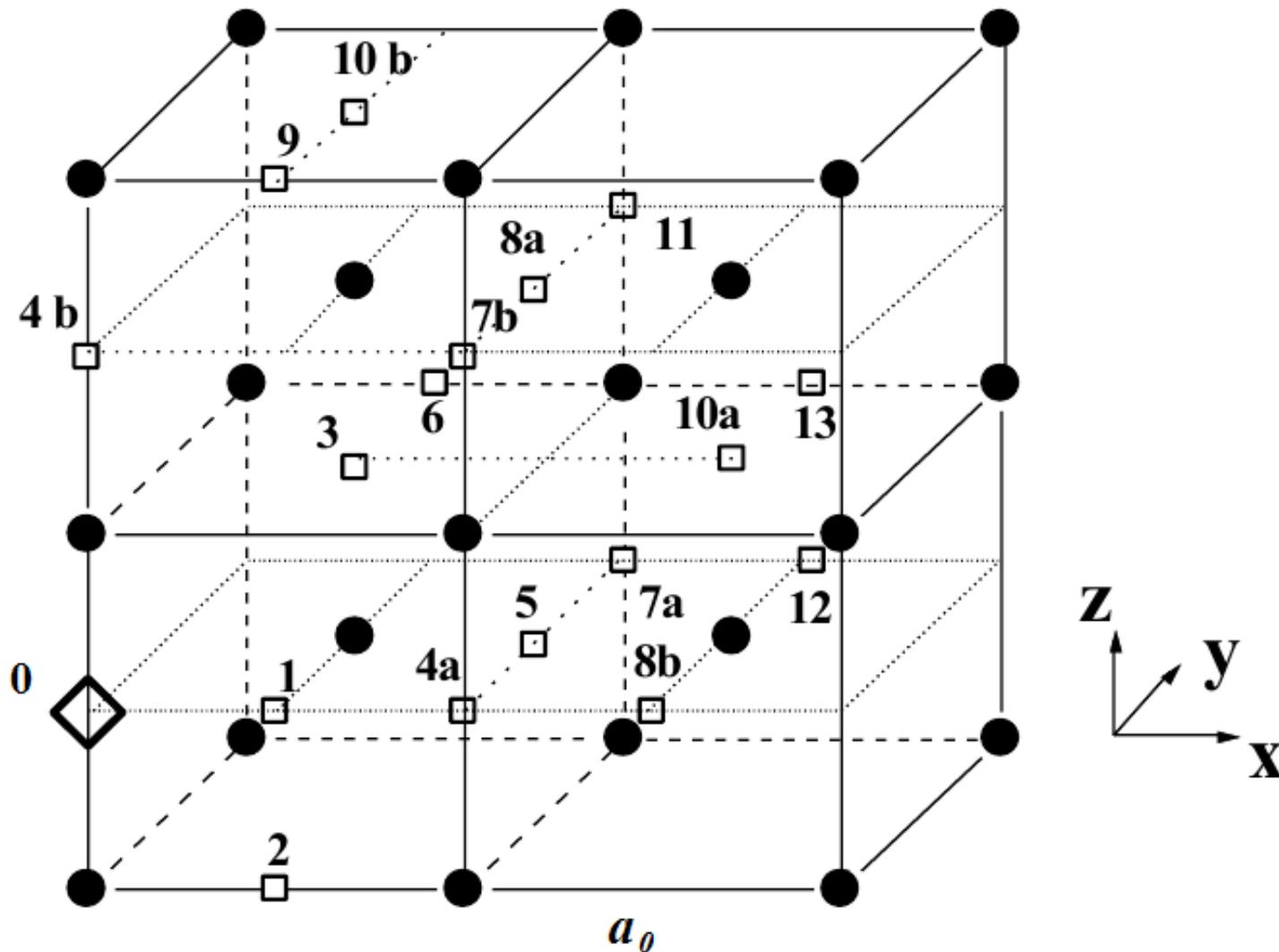


Зависимость тетрагональности от концентрации углерода



1. H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno et. al. ISIJ International. **55**, 2483-2491 (2015).
2. Г.В. Курдюмов. Физика Металлов и Металловедение. **42**, № 3, 527–545 (1976).

Различные варианты расположения атомов углерода в ОЦК-железе



Энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе

Номер коор. сферы	1	2	3	4a	4b	5	6	7a	7b	8a
Терм. [1-3]	0-11,2	>0	-0,11	>0	>0	-0,07	-	-	-	-
Терм. [4]	-1,2	-0,24	0,314	-0,191	1,35	0,071	-0,048	-0,02	-0,028	0,01
128 атомов Псевд. метод [5]	0,47	0,5	-0,37	-0,09	4,38	0,21	0,01	-0,07	0,01	-0,03
54 атома Псевд. метод [6,7]	-	0,94- 0,97	0,41- 0,42	0,16- 0,17	2,28- 3,89	0,12- 0,14	-	-	0,20- 0,22	-
128 атомов Псевд. метод [6]	-	0,65	0,09	0,09	1,67	-0,13	-	-	-0,14	-
128 атомов Псевд. метод [8]	1,95	0,96	0,34	0,25	1,9	-0,07	-0,02	-0,03	0,1	0,05
128 атомов Псевд. метод [9]	1,91	0,82	0,23	0,02	1,52	0,06	0,07	0,02	0,11	0,02
54 атома Данная работа	1,78	0,66	0,12	-0,13	-	-0,14	-0,1	-0,08	0	0,03

- 1) J.C. Fisher. Acta Metallurgica. **6**, 13–18 (1958).
- 2) Y. Mou, H.I. Aaronson. Acta Metallurgica. **37**, 757–765 (1989).
- 3) A.H. Cottrell. Chemical Bonding in Transition Metal Carbides.- Institute of Materials, London, 97p. (1995).
- 4) А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
- 5) A. Udyansky, J. von Pezold, A. Dick, J. Neugebauer. Physical Review B. **83**, 184112 (2011).
- 6) C. Domain, C.S. Vecquart, J. Foct. Physical Review B. **69**, 144112 (2004).
- 7) Y. You, M.F. Yan, H.T. Chen. Computational Materials Science. **67**, 222–228 (2013).
- 8) A. Ruban. Physical Review B. **90**, 144106 (2014).
- 9) C. Barouh, T. Schuler, C. Fu, M. Nastar. Physical Review B. **90**, 054112 (2014).

$$\Delta E(\text{C-C}) = E(\text{Fe}_{54}\text{C}_2) - 2 * E(\text{Fe}_{54}\text{C}) + E(\text{Fe}_{54})$$

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе, полученные в данной работе

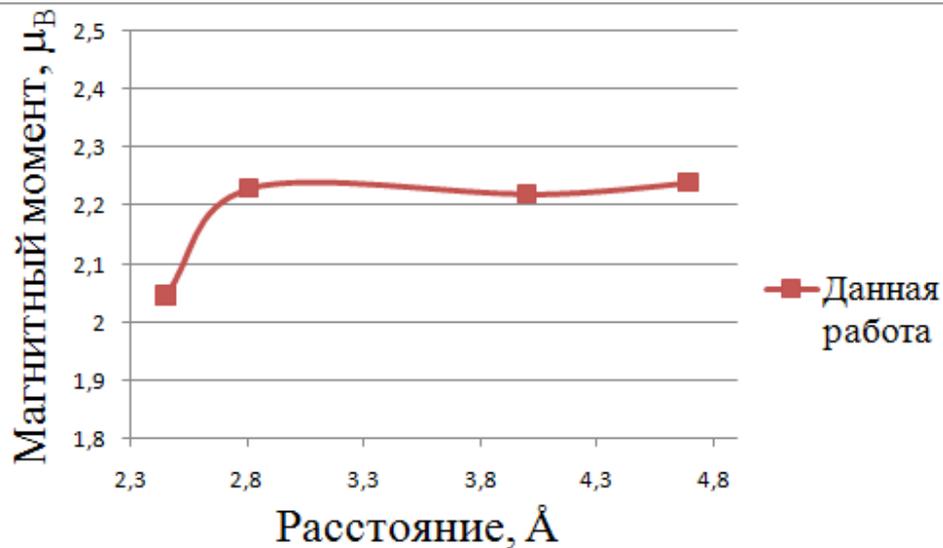
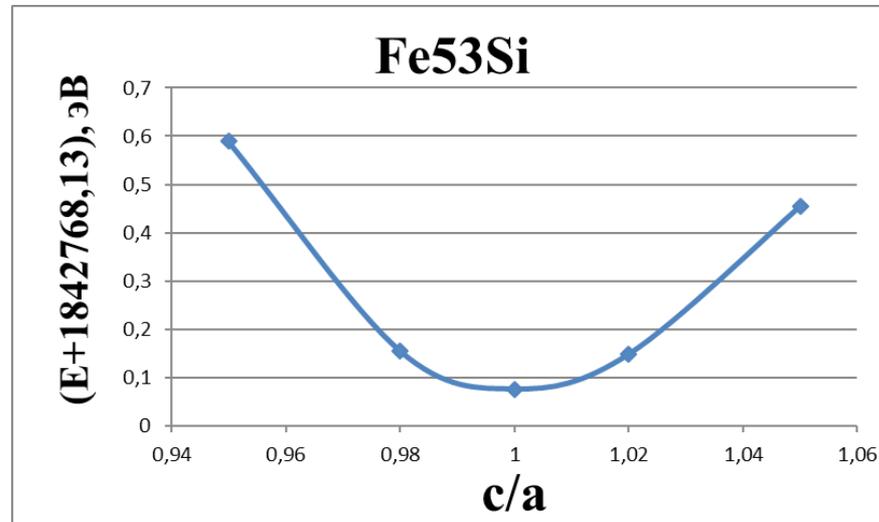
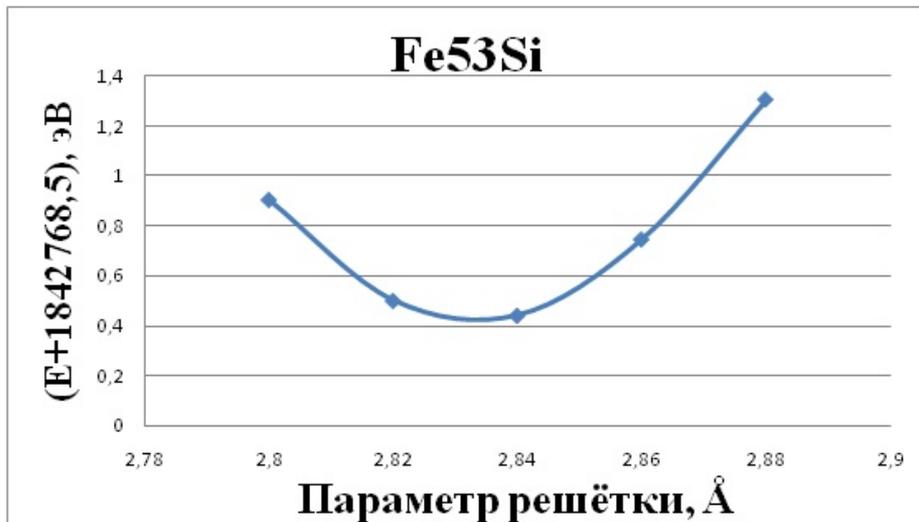
Номер коор. сферы	Данная работа		Охтсука [1]
	Кубическое	Тетрагональное	Тетрагональное
1	1,78	1,8 (1,011)	1,374 (0,981)
2	0,66	0,68 (1,011)	0,226 (0,981)
3	0,12	-0,01 (1,039)	-0,39 (1,036)
4a	-0,13	-0,25 (1,038)	-0,642 (1,036)
4b	-	1,65 (1,095)	1,206 (1,09)
5	-0,14	-0,12 (1,007)	-0,558 (0,981)
6	-0,1	-0,08 (1,011)	-0,53 (0,981)
7a	-0,08	-0,25 (1,044)	-0,67 (1,036)
7b	0	-0,16 (1,042)	-0,586 (1,036)
8a	0,03	0,05 (1,011)	-0,39 (0,981)

1. H. Ohtsuka, V.A. Dinh, T. Ohno et. al. ISIJ International. **55**, 2483-2491 (2015).



Система Fe-Si

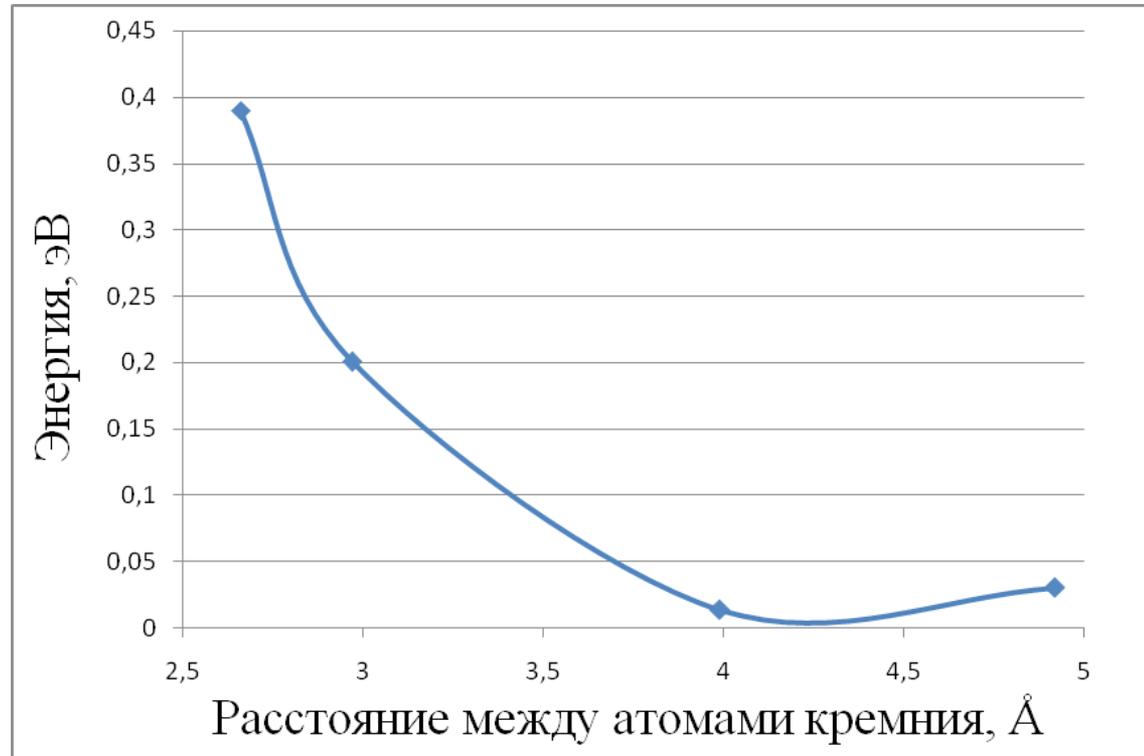
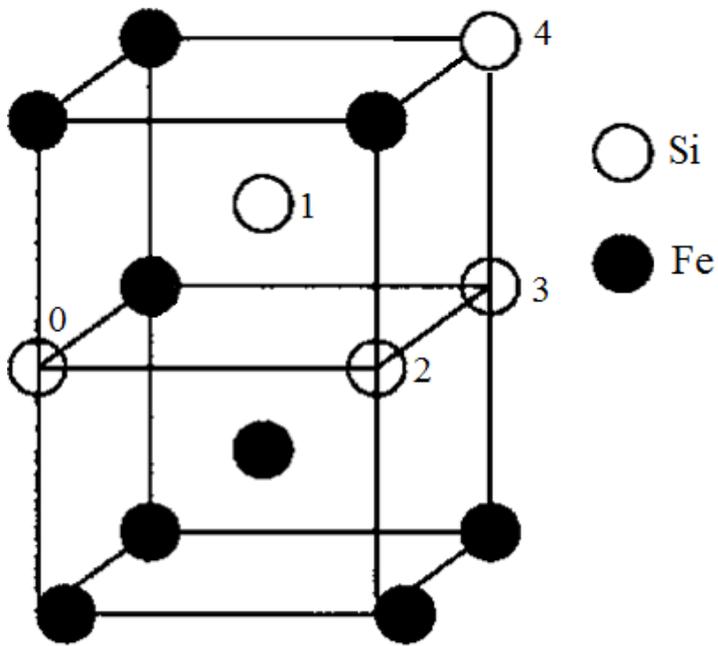
Растворение кремния



Зависимость среднего магнитного момента на атом железа от концентрации Кремния



Энергии взаимодействия между атомами кремния в ОЦК-железе

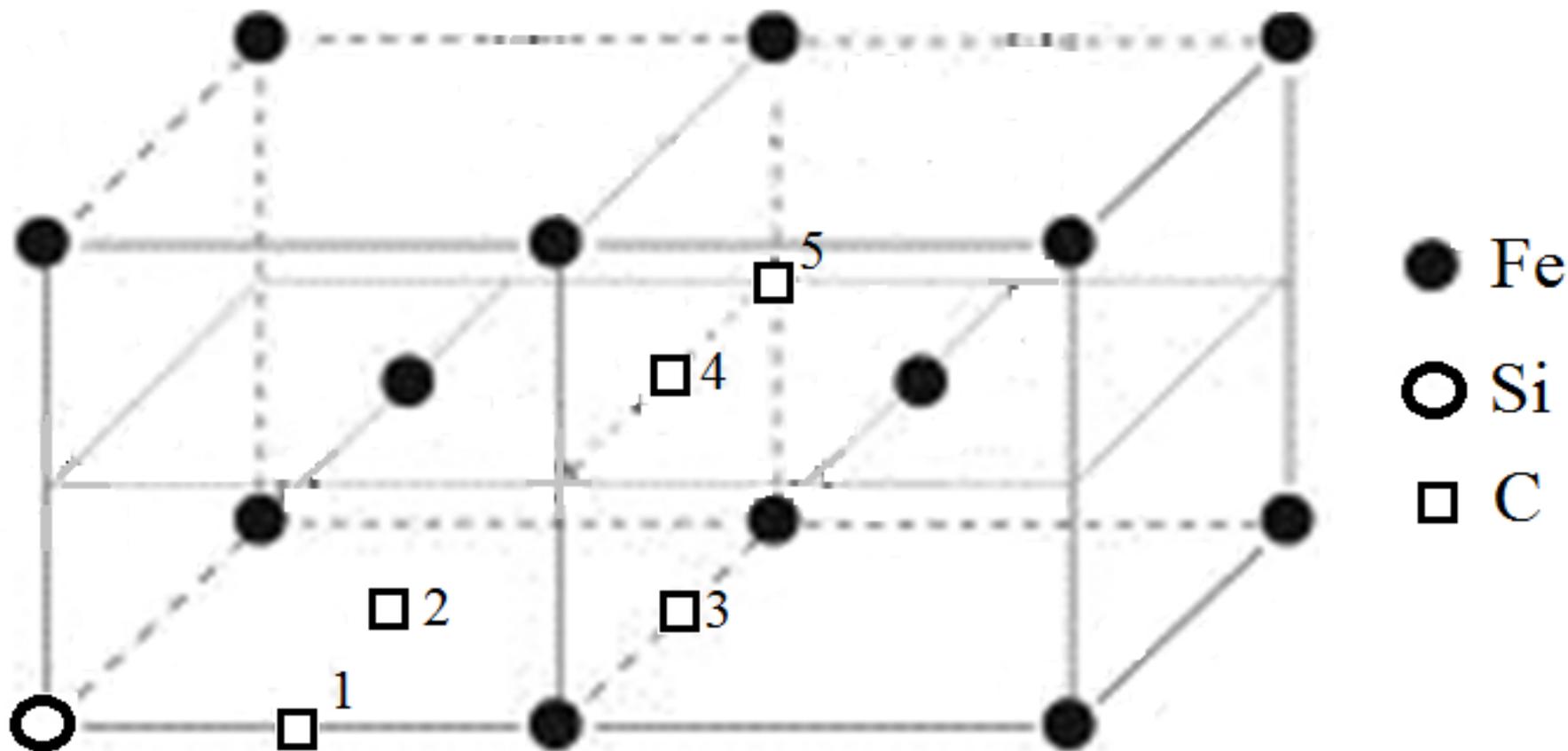


$$E(\text{Si-Si}) = E(\text{Fe52Si2}) - 2 * E(\text{Fe53Si}) + E(\text{Fe54})$$



Система Fe-Si-C

Взаимное расположение атомов углерода и кремния в ОЦК-железе



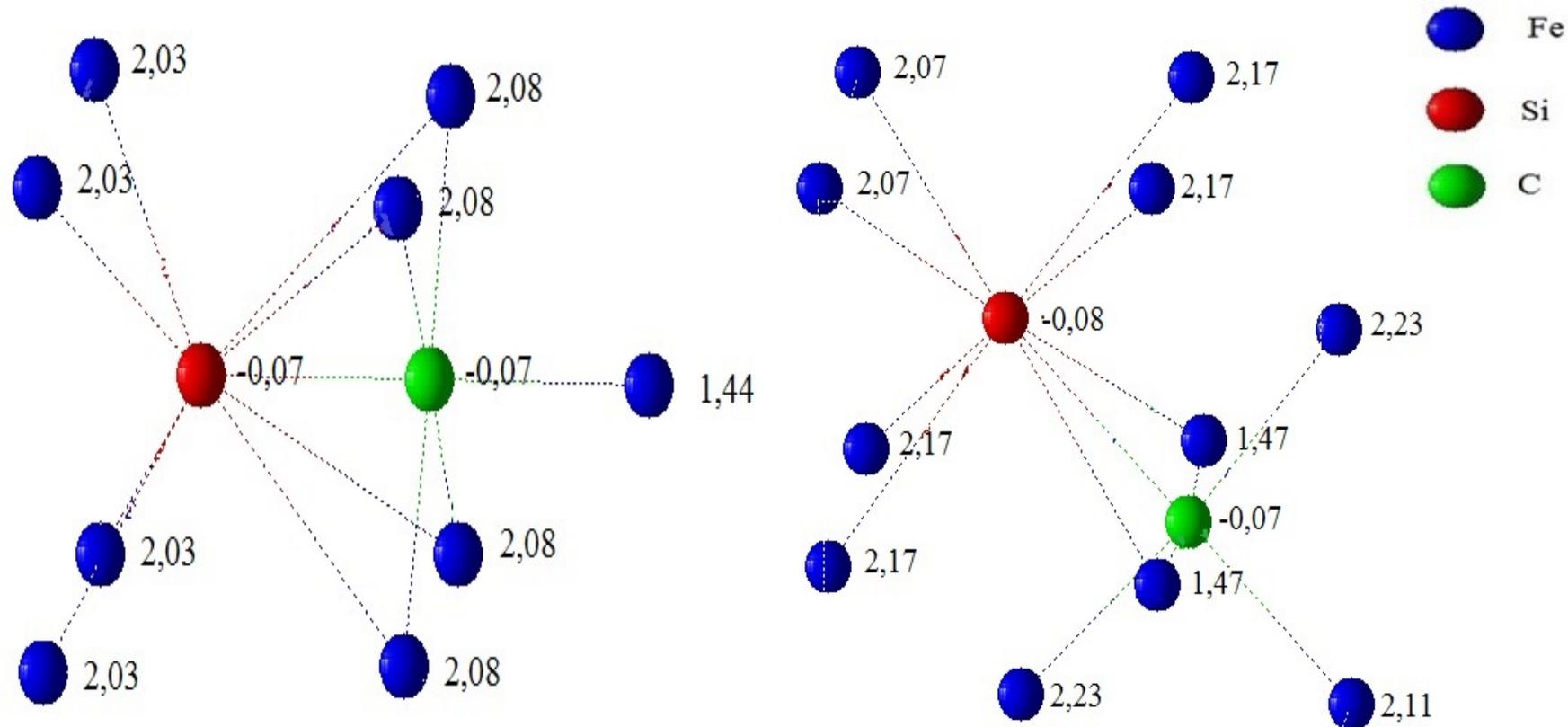
Энергии взаимодействия между атомами углерода и кремния

Номер координационной сферы	Симонович [1], эВ	Данная работа, эВ
1	0,478	0,55
2	0,75	0,81
3	-0,021	0,04
4	-0,057	-0,01
5	-0,044	0

1. D. Simonovic, C.K. Ande, A.I. Duff et. al. Physical Review B. **81**, 054116 (2010).

$$E(\text{Si-C}) = [E(\text{Fe53SiC}) - E(\text{Fe54C})] - [E(\text{Fe53Si}) - E(\text{Fe54})]$$

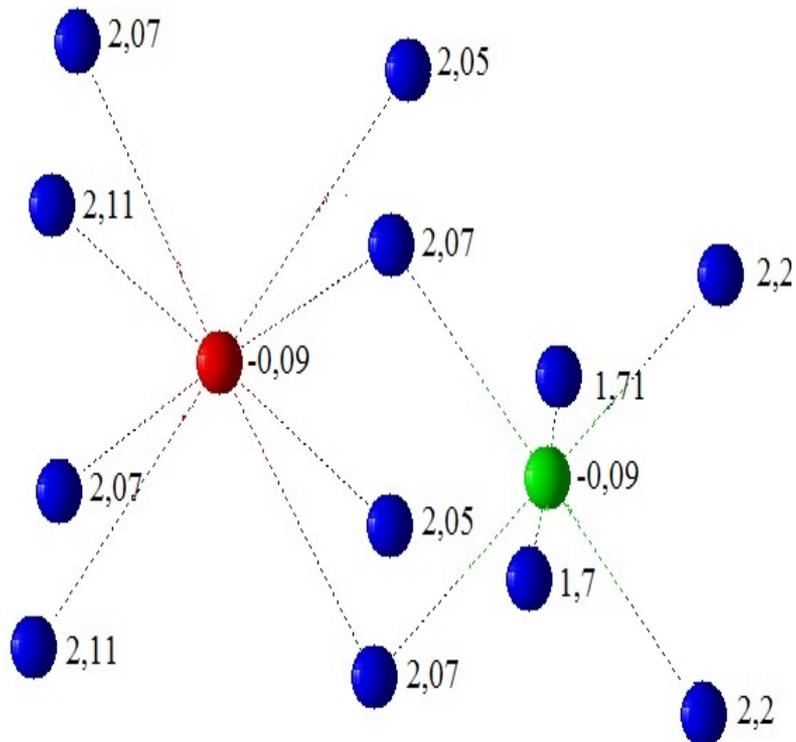
Магнитные моменты атомов в μ_B



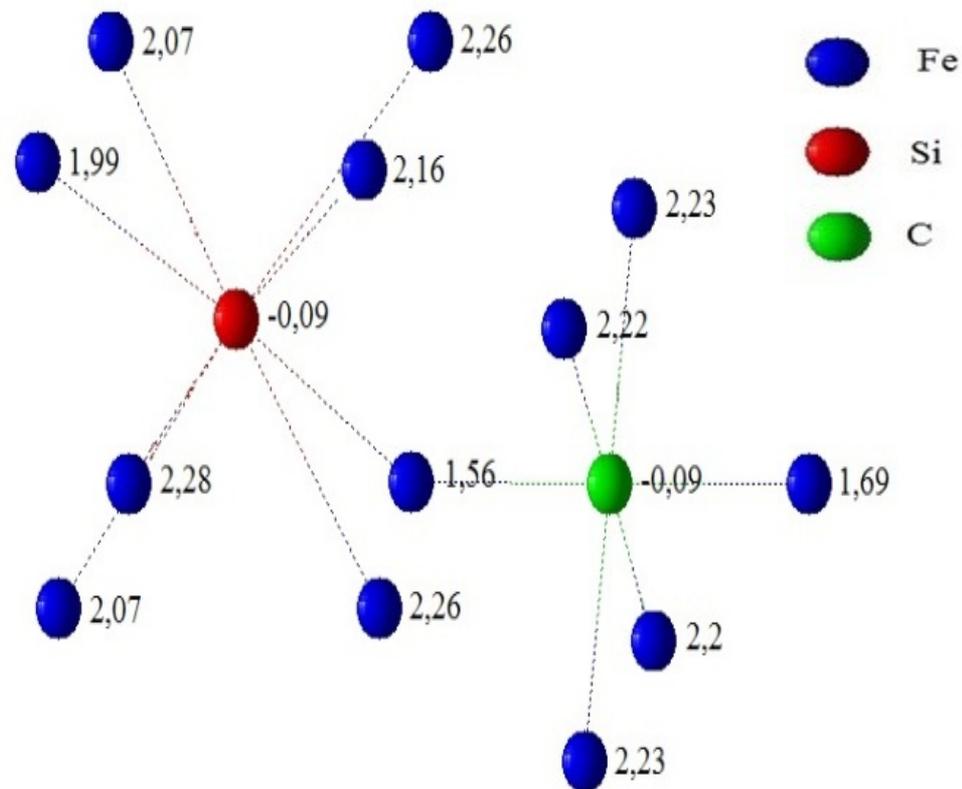
1)

2)

Магнитные моменты атомов в μ_B

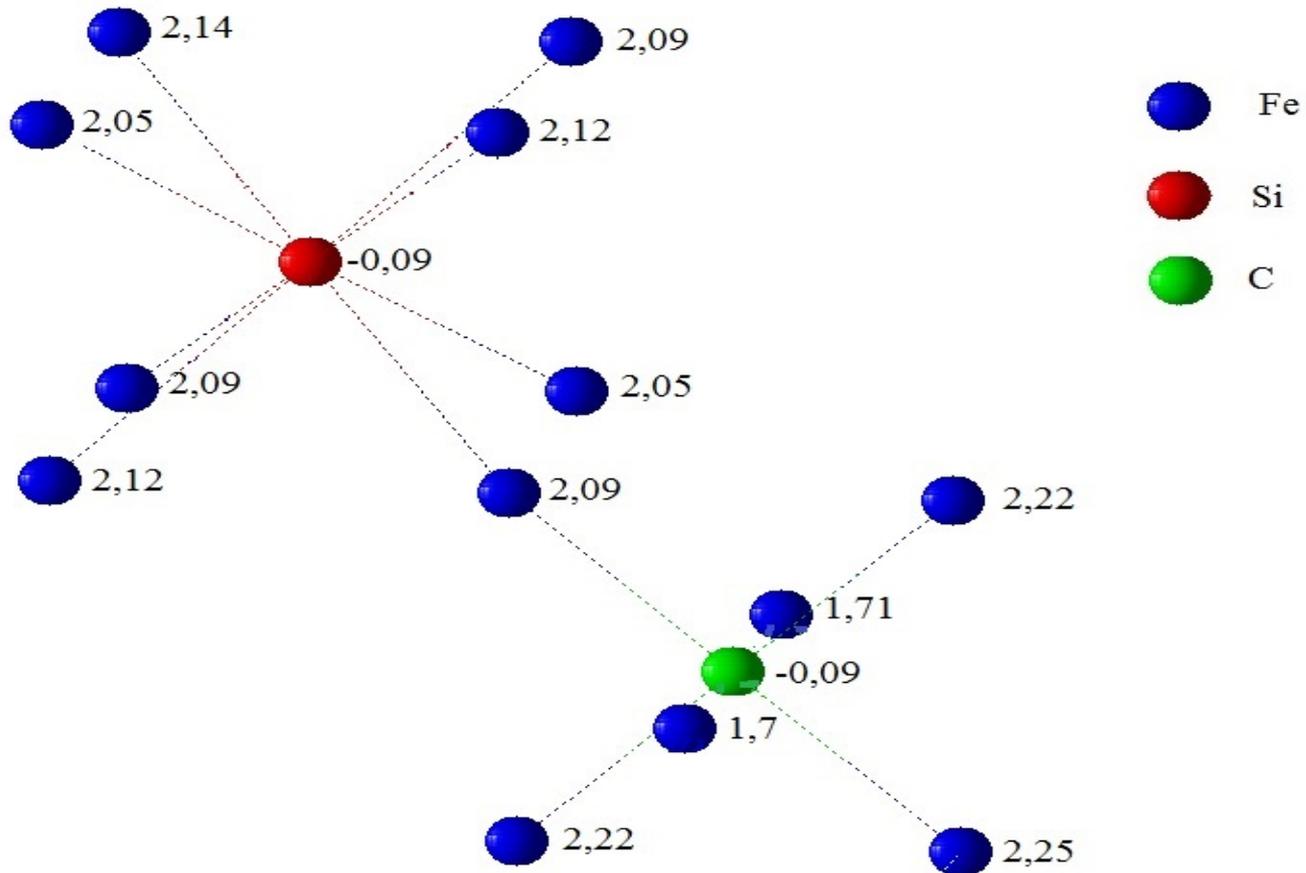


3)



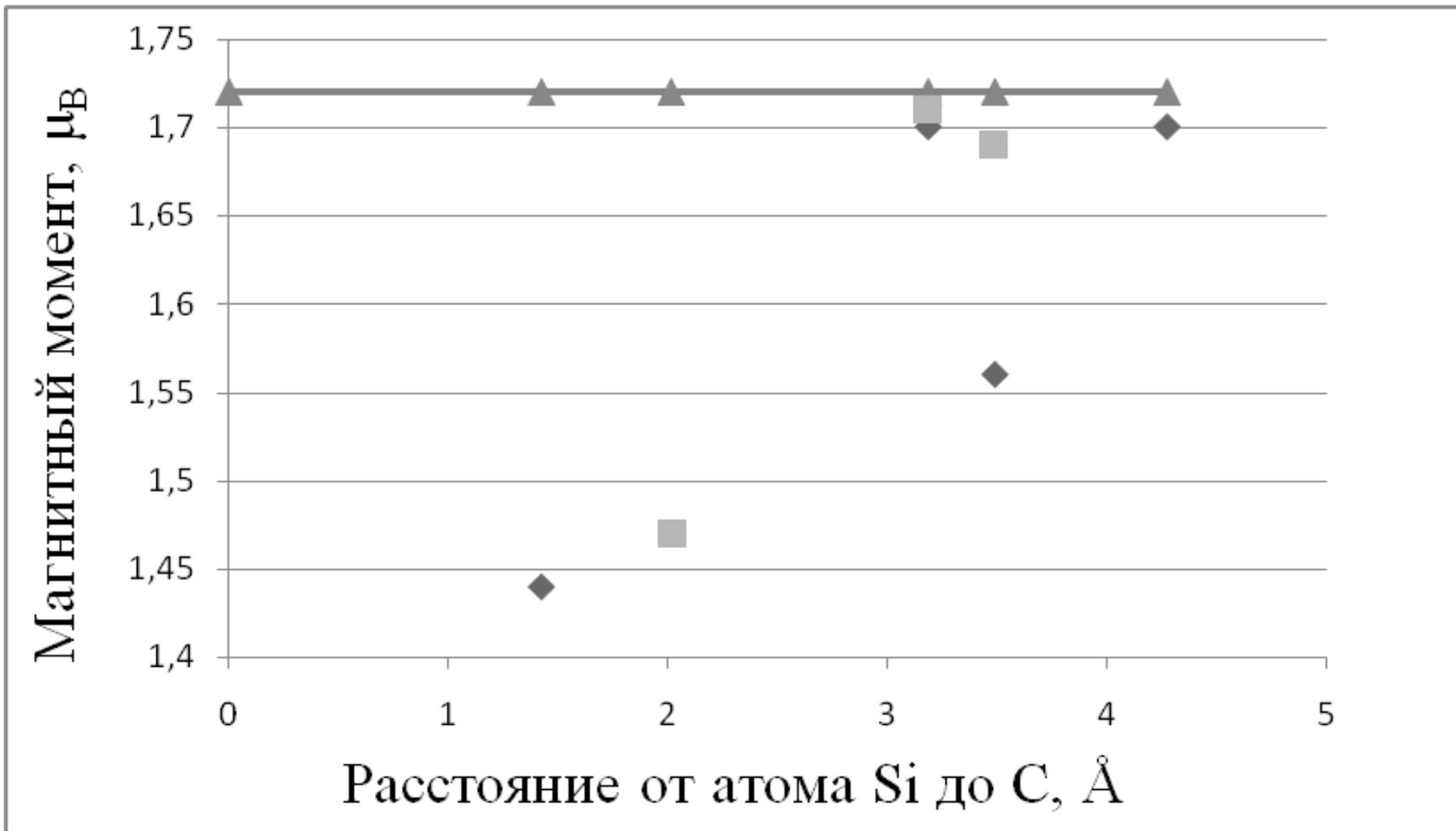
4)

Магнитные моменты атомов в μ_B



5)

Магнитные моменты атомов железа в первой координационной сфере атома углерода в μ_B



Заключение

- 1) При растворении углерод увеличивает параметр решётки матрицы с $2,835 \text{ \AA}$ до $2,85 \text{ \AA}$. Происходит расталкивание атомов железа в первой координационной сфере на 24 % в кубическом случае и на 25 % в тетрагональном, при этом атомы железа во-второй координационной сфере сближаются на 2 %. Смещение атомов следующих координационных сфер близко к нулю.
- 2) У атомов железа, находящихся в первой координационной сфере атома углерода, наблюдается уменьшение магнитного момента до $1,7 \mu_B$, тогда как у атомов третьей сферы происходит увеличение магнитного момента до $2,4 \mu_B$. Растворение 1,8 ат. % углерода приводит к увеличению среднего магнитного момента на атом железа на $0,03 \mu_B$.

Заключение

3) Рассчитаны энергии взаимодействия между атомами углерода в ферромагнитном ОЦК-железе. Получено, что учёт тетрагонального искажения существенно влияет на энергии взаимодействия между атомами углерода в ОЦК-железе. Наиболее сильное изменение тетрагональности решетки железа происходит в случае, когда оба атома углерода попадают в поры одного типа. Если атомы углерода попадают в поры разного типа, то тетрагональное искажение решетки оказывается слабым. Наиболее сильное притяжение и одновременно наибольшая тетрагональность суперячейки наблюдается для атомов углерода, находящихся в порах одного типа. Полученные результаты прекрасно согласуются с гипотезой Зинера-Хачатуряна и экспериментальными данными Курдюмова.

Заключение

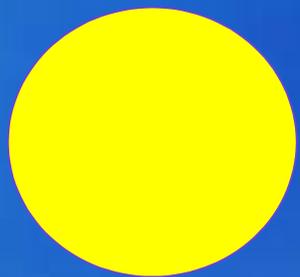
4) Растворение кремния не приводит к изменению параметра решётки и тетрагональности, но приводит к уменьшению магнитного момента атомов железа в первой координационной сфере. Растворение 1,85 ат. % кремния приводит к уменьшению среднего магнитного момента на атом железа на $0,02 \mu_B$.

5) Атомы кремния испытывают сильное отталкивание в первых двух координационных сферах, которое является спадающим. После третьей координационной сферы отталкивание атомов становится близким к нулю.

6) Атомы углерода и кремния испытывают сильное отталкивание в первых двух координационных сферах, причём во-второй координационной сфере отталкивание сильнее чем в первой. После третьей координационной сферы отталкивание атомов становится близким к нулю.

Заключение

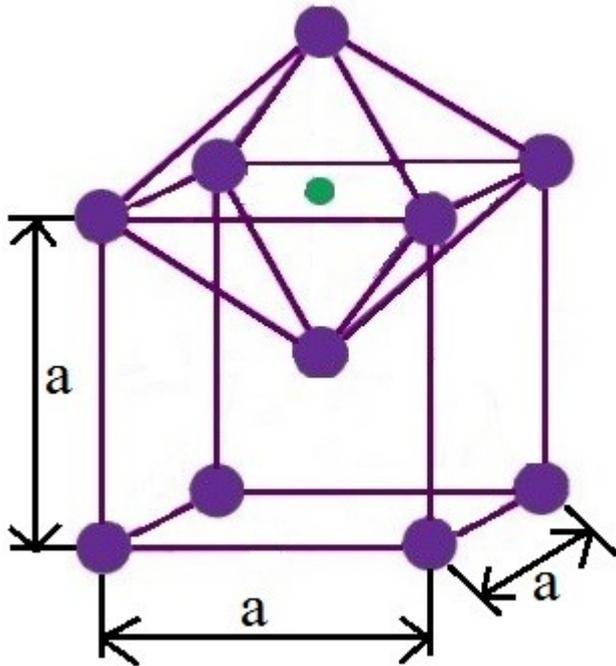
7) Выдвинута гипотеза, что в системах Fe-Si-C атом углерода, как более электроотрицательный элемент, смещает к себе электронную плотность от ближайших атомов Fe. Так как атом Si, который обладает той же электроотрицательностью, что и атом железа, но меньшим количеством валентных электронов, углероду предпочтительнее взять большее количество электронной плотности у атомов железа. По мере увеличения расстояния между кремнием и углеродом их влияние друг на друга ослабевает и магнитные моменты атомов железа становятся близкими к тем, что они имеют в бинарных системах (Fe-C, Fe-Si).



Спасибо за внимание !

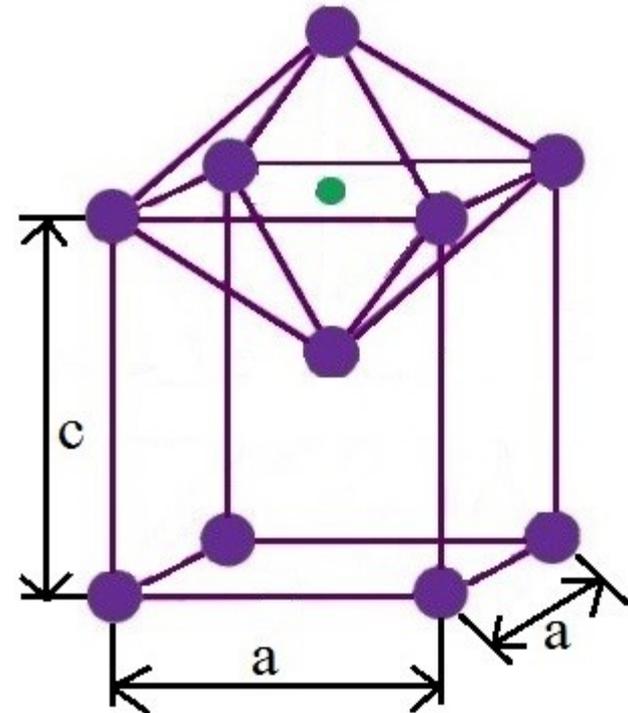


Углерод в ОЦК-железе



Феррит

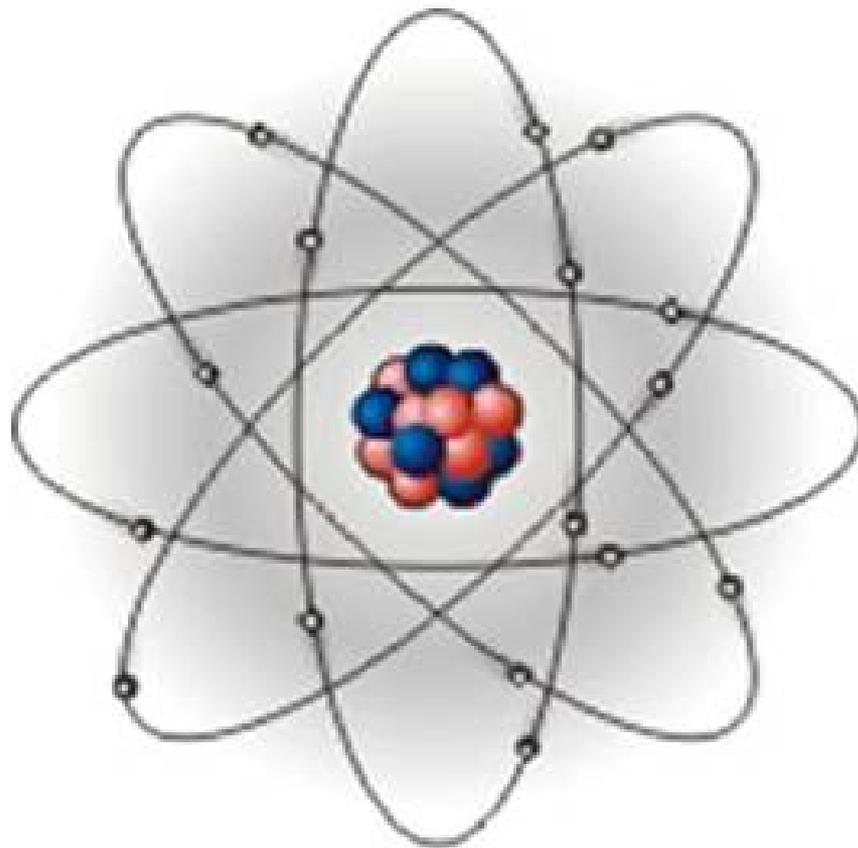
$$c/a=1$$



Мартенсит

$$c/a > 1$$

Теория функционала плотности



Электронная плотность

Электронная плотность - плотность вероятности распределения электронов в квантовой системе, задается как функция радиус-вектора любого электрона.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Теоремы Хоэнберга-Кона

Hohenberg P., Kohn W.: Phys. Rev. B, 1964, 136, 864

- 1) Электронная плотность основного состояния однозначно соответствует многоэлектронной волновой функции основного состояния.*
- 2) Полная энергия основного состояния многоэлектронной системы может быть рассчитана как функционал электронной плотности:*

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r$$

Уравнения Кона-Шэма

В рамках формализма Кона-Шема полная электронная плотность системы может быть представлена с помощью набора некоторых одночастичных волновых функций в виде

$$n(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{\mathbf{r}})|^2$$

Таким образом, в рамках формализма Кона-Шема основное состояние системы определяется набором одночастичных волновых функций $\phi_i(\vec{\mathbf{r}})$.

Важно, что функционал, определенный как сумма кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия, *не зависит от внешнего потенциала* и имеет одинаковый вид для всех систем с заданным типом межэлектронного взаимодействия.

Теория Кона-Шема основана на вариационном подходе. Рассмотрим систему N электронов во внешнем поле, которая имеет невырожденное основное состояние, описываемое многочастичной волновой функцией, которая, в свою очередь является однозначным функционалом внешнего потенциала. Значит, наблюдаемая электронная плотность также является однозначным функционалом этого потенциала. Таким образом, **и волновая функция и внешний потенциал однозначно определяются распределением плотности !**

Уравнения Кона-Шэма

В результате минимизации полной энергии системы (как суммы кинетической энергии, потенциальной энергии во внешнем поле, энергии кулоновского (Хартриевского) межэлектронного взаимодействия и обменно-корреляционной энергии) по плотности, получаем систему **самосогласованных уравнений Кона-Шэма**:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = eV_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right.$$

где обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$.

Решение уравнений Кона-Шэма определяет одночастичные энергии ε_i и волновые функции ϕ_i для занятых и незанятых электронных состояний.

Уравнения Кона-Шэма

Обменно-корреляционная энергия системы в приближении локальной плотности определяется как

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r},$$

где ε_{xc} - обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью $n(\vec{r})$.

Обменно-корреляционный потенциал, таким образом, определяется как вариация

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{d}{dn} \left\{ \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) \right\} \equiv \mu_{xc}[n(\vec{r})],$$

где μ_{xc} – обменно-корреляционный вклад в химический потенциал системы.

Полная энергия системы в рамках формализма Кона-Шэма результате равна

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) \left\{ \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] - \mu_{xc}[n(\vec{r})] \right\} d\vec{r}$$

Дело за малым: необходимо найти или выбрать обменно-корреляционный потенциал !

Существует достаточно большой выбор обменно-корреляционных функционалов, разработанных используемых для решения конкретных задач.

Универсального функционала не существует !

Приближение локальной плотности LDA

К простейшим версиям DFT относятся методы, основанные на приближении локальной плотности (*Local Density Approximation* – LDA) или однородного электронного газа. В этих методах пренебрегают поправками к обменно-корреляционной энергии $E_{xc}(\rho)$, обусловленными неоднородностью электронной зарядовой плотности, и рассчитывают $E_{xc}(\rho)$ по формуле

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) \equiv \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr, \quad (75)$$

Обобщённое градиентное приближение GGA

Более точные функционалы строятся с учетом того, что электронная плотность в молекулах распределена не равномерно – наибольшие значения $\rho(\mathbf{r})$ принимает в области атомных ядер и стремится к нулю на больших расстояниях. Второй член в разложении $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ в ряд Тэйлора включает градиент электронной плотности $d\rho(\mathbf{r})/dr$:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) \equiv \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (78)$$

Гибридные методы DFT

Методы DFT, в которые, так или иначе, включен хартри-фоковский обменный член, называют гибридными методами. В этом случае обменно-корреляционный функционал обычно записывается в виде линейной комбинации,

$$E_{XC}^{\text{Hybrid}}(\rho) = c_{\text{HF}} E_X^{\text{HF}}(\rho) + c_{\text{DFT}} E_{XC}^{\text{DFT}}(\rho), \quad (2.2.8)$$

где коэффициенты c_{HF} и c_{DFT} суть параметры функционала. Среди гибридных наиболее часто используется трехпараметрический функционал B3LYP:

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = E_X^{\text{LDA}} + c_0 (E_X^{\text{HF}} - E_X^{\text{LDA}}) + c_X (E_X^{\text{B88}} - E_X^{\text{LDA}}) + E_C^{\text{VWN}} + c_C (E_C^{\text{LYP}} - E_C^{\text{VWN}}), \quad (2.2.9)$$

обменная часть которого включает 20% хартри-фоковского обмена, 8% слэтеровского и 72% обмена по Беке, а корреляционная часть — 19% локального функционала VWN и 81% функционала LYP. В другом трехпараметрическом гибридном функционале B3PW91 корреляционный вклад представлен функционалом PW91.

Учёт спина в функционалах

LSDA $E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r}$

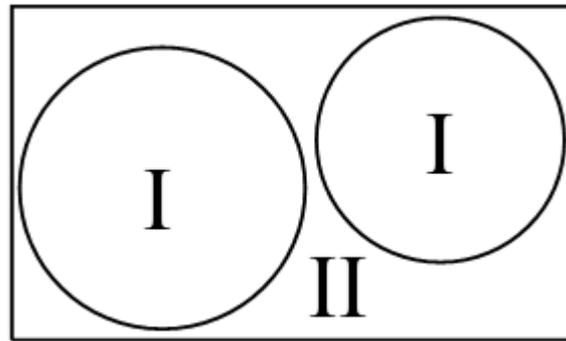
GGA $E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int f[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (5)$

Схема расчёта



LAPW метод

Метод линеаризованных присоединенных плоских волн.
Элементарную ячейку можно представить в следующем виде:

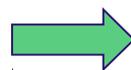


I – зона внутри атомных сфер; II – зона вне атомных сфер.

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \sum_{lm} [A_{lm, \mathbf{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm, \mathbf{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$$

$\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$; \mathbf{K}_n – вектор обратной решетки



$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n c_n \phi_{\mathbf{k}_n}$$

LAPW метод

Окончательно, потенциал можно представить в следующем виде:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) & \text{inside sphere} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} & \text{outside sphere} \end{cases}$$

Таким образом, зная потенциал, можно найти

- полную энергию;
- DOS;
- рентгеновские спектры поглощения и излучения;
- рентгеновские структурные факторы;
- оптические свойства.

Параметры моделирования

$$N_k = 64 \text{ точки}$$

$$E_{cut} = -7 \text{ Рб}$$

$$G_{max} = 20 \text{ Рб}^{0,5}$$

$$K_{max} = 5,0 \text{ a.e.}^{-1}$$

$$R_{mt}(Fe) = 2,0 \text{ a.e.}$$

$$R_{mt}(Si) = 2,0 \text{ a.e.}$$

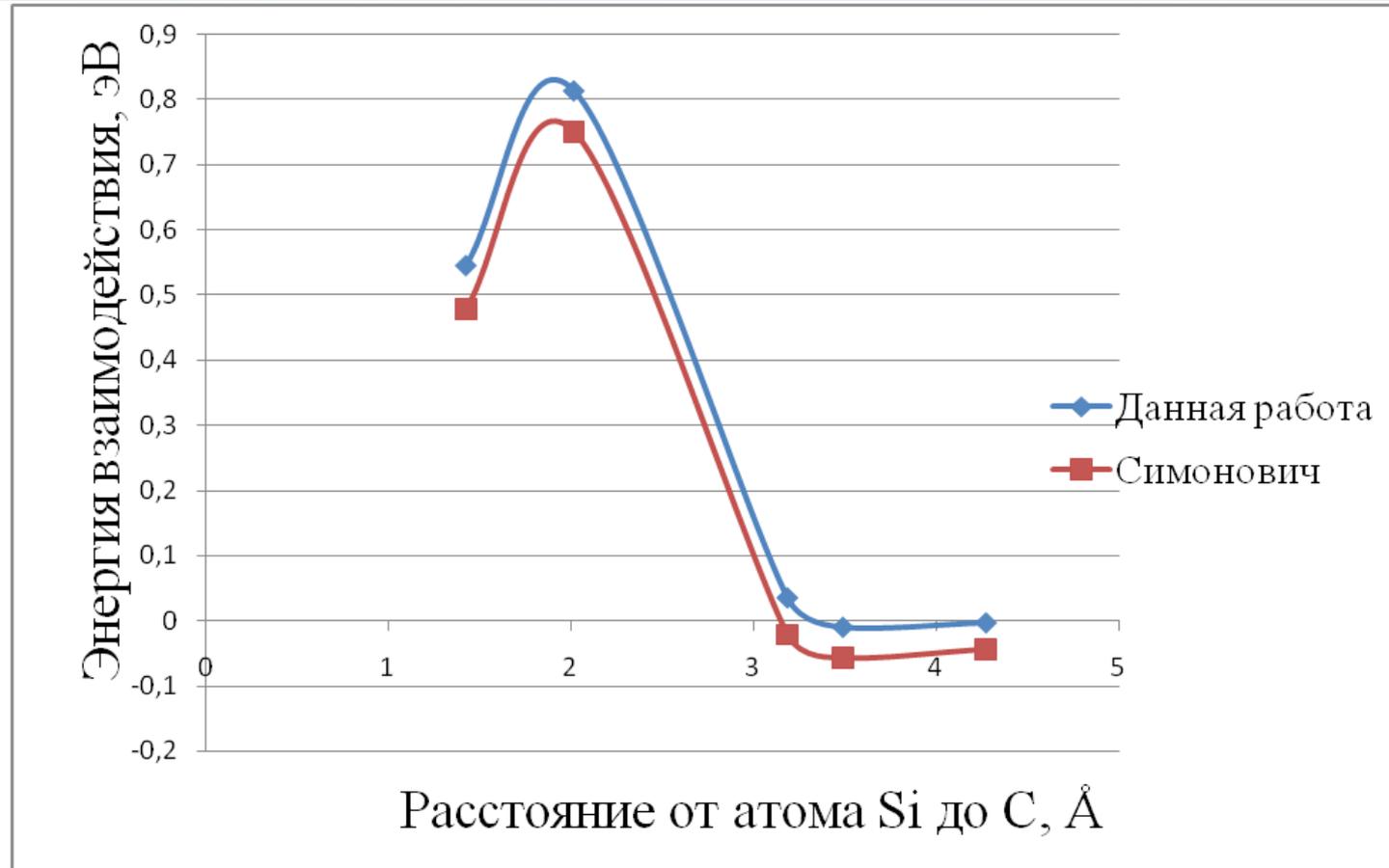
$$R_{mt}(C) = 1,2 \text{ a.e.}$$

Магнитные моменты атомов в μ_B

Суперячейка	Позиция углерода	$\langle M(\text{Fe}) \rangle, \mu_B$	$M(\text{Si}), \mu_B$	$M(\text{C}), \mu_B$
Fe54	-	2,23	-	-
Fe53Si	-	2,21	-0,09	-
Fe54C	[0,5 0 0]	2,26	-	-0,09
Fe53SiC_1	[0,5 0 0]	2,24	-0,07	-0,07
Fe53SiC_2	[0,5 0,5 0]	2,23	-0,08	-0,07
Fe53SiC_3	[1 0,5 0]	2,23	-0,09	-0,09
Fe53SiC_4	[1 0,5 0,5]	2,23	-0,09	-0,09
Fe53SiC_5	[1 1 0,5]	2,23	-0,09	-0,09

Позиция Кремния [0 0 0]

Энергии взаимодействия между атомами углерода и кремния



1. D. Simonovic, C.K. Ande, A.I. Duff et. al. Physical Review B. **81**, 054116 (2010).

$$E(\text{Si-C}) = [E(\text{Fe53SiC}) - E(\text{Fe54C})] - [E(\text{Fe53Si}) - E(\text{Fe54})]$$