

Влияние учета спиновой поляризации на *ab initio* расчеты теплового расширения твердого железа

И. С. Гальцов^{1,2} и Д. В. Минаков^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: galtsov.is@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

Аннотация. В данной работе мы исследуем влияние спиновой поляризации на описание теплового расширения твердого железа в рамках подхода квантовой молекулярной динамики. Данные о зависимости плотности от температуры при атмосферном давлении представлены на основе расчетов как с учетом, так и без учета спиновой поляризации. Приведено сравнение с экспериментальными данными. Особое внимание уделено зависимости термодинамических и магнитных свойств твердого железа от начального распределения магнитных моментов атомов и типа кристаллической решетки. <https://doi.org/10.33849/2022203>

1. ВВЕДЕНИЕ

Железо является широко распространенным компонентом различных конструкционных материалов, которые подвергаются интенсивным термическим и механическим нагрузкам [1]. Поэтому уравнение состояния железа имеет большое значение в связи с его многочисленными технологическими приложениями. Тем не менее, параметры теплового расширения железа, особенно в жидком состоянии, до сих пор являются предметом дискуссий. Для получения надежных данных о свойствах материалов возможно использование первопринципных (*ab initio*) расчетов. Это особенно актуально в случае, когда проведение эксперимента затруднено в исследуемой области термодинамических параметров или его результаты трудно воспроизводимы. Поскольку метод квантовой молекулярной динамики (КМД), основанный на теории функционала плотности (ТФП), учитывает как свойства электронной подсистемы, так и движение ионов, его можно использовать для моделирования поведения металлов как в твердом, так и в жидком состоянии. Однако теоретическое описание железа является трудной задачей в связи с его ферромагнитными свойствами и открытой 3d оболочкой [2]. Основное внимание в этой работе уделено применимости метода КМД для описания теплового расширения железа в твердой фазе.

В твердом состоянии железо имеет богатую фазовую диаграмму. При низких давлениях и температурах оно образует объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку (ферритную или α -фазу), для которой характерно ферромагнитное упорядочение атомов. Точка Кюри для железа $T_c = 1043$ К. Помимо этого фазового перехода второго рода, при нагревании железа при атмосферном давлении в твердом состоянии [3] происходят еще два структурных перехода: при $T \sim 1185$ К в гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу (аустенит или γ -железо), а при $T \sim 1670$ К обратно в ОЦК-фазу (δ -железо). Железо плавится при $T_m = 1811$ К. При сжатии до давлений 10–15 ГПа при комнатной температуре железо становится парамагнитным с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой (ϵ -железо).

С точки зрения затрат вычислительных ресурсов более предпочтительно проводить расчеты ТФП без

учета спиновой поляризации, так как такое моделирование требует примерно в полтора раза меньше процессорного времени, чем с учетом спина. В таких расчетах электронная плотность имеет всего одну компоненту. Однако спиновая поляризация становится существенной для моделирования материалов с определенным магнитным упорядочением. Более того, ранее Редмером и др. [4] было отмечено, что учет поляризации оказывает заметное влияние на термодинамические и транспортные свойства даже в жидком железе, где спонтанная намагниченность отсутствует.

В данной работе мы, вслед за Редмером, исследуем влияние спиновой поляризации на описание теплового расширения твердого железа. Отметим, что несмотря на популярность метода КМД для описания термодинамических свойств железа в широком диапазоне параметров [5–8], последовательного систематического изучения влияния учета спиновой поляризации на результаты моделирования до сих пор не было представлено.

Все спин-поляризованные (СП) расчеты в данной работе выполняются в приближении коллинеарных спинов, в котором учитываются только два типа электронных подсистем с соответствующими плотностями для проекции спина вверх и вниз (вдоль и против оси намагниченности). В более общем случае неколлинеарного магнетизма плотность электронов в каждой точке зависит от вектора, задающего направление спина, так как выражается через спиновую матрицу плотности [9]. При использовании этого подхода наблюдается плохая сходимость итерационного процесса в самосогласованных расчетах ТФП, поэтому в работе применяется приближение коллинеарных спинов. Сложности, возникающие при попытке описать поведение железа в парамагнитной фазе, были ранее описаны Абрикосовым и др. [10]. Мы также столкнулись с этой проблемой в текущей работе, поэтому особое внимание уделено анализу возможности аккуратного моделирования парамагнитной фазы.

2. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ И МЕТОДОВ РАСЧЕТА

Первопринципные расчеты в этой работе выполнены в программном пакете VASP [11–14]. При моделировании выбран псевдопотенциал проекционно-

присоединенных волн (projector-augmented waves, PAW) [15]. Для реализации метода КМД используется подход конечно-температурной ТФП (FT-DFT) [16] и приближение Борна–Оппенгеймера. Во всех расчетах в данной работе в качестве обменно-корреляционного функционала применяется обобщенно-градиентное приближение (GGA) с поправками в форме PBE [17, 18]. С целью ускорения расчетов 8 электронов ($3d^7 4s^1$) считаются в расчетах валентными и непосредственно участвуют в расчете ТФП, остальные включены в так называемый “замороженный” кор. Ограничение по энергии при разложении волновых функций по базису плоских волн для проверки сходимости берется в диапазоне $E_{\text{cut}} = 400\text{--}700$ эВ. Установлено, что ограничение по энергии должно быть не меньше 600 эВ для достижения сходимости в 1 кбар по давлению. Поэтому значение энергии обрезания $E_{\text{cut}} = 600$ эВ используется во всех расчетах.

При рассмотрении сходимости по числу N атомов задавались суперъячейки с граничными условиями Блоха, содержащие 54, 128 или 250 атомов для ОЦК-железа и 108 или 256 атомов для ГЦК-железа. Дальнейшее увеличение числа атомов не представляется возможным в связи с неприемлемо низкой скоростью расчета, особенно в СП-случае. Более 200 атомов в обоих случаях выбрано в качестве оптимального значения при расчете термодинамических свойств. Также проверялась сходимость по количеству точек в зоне Бриллюэна для различных температур. Выполнялись расчеты для одной $\mathbf{k}$ -точки — особой точки Балдереша ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) [19], и для сетки $\mathbf{k}$ -точек $2 \times 2 \times 2$, построенной по схеме Монкхорста–Пака [20]. Анализ показал, что использование одной особой точки Балдереша обеспечивает достаточную точность расчетов.

Расчеты в данной работе проводятся в каноническом (NVT) ансамбле, реализованном в VASP при помощи термостата Нозе [21]. Температура электронной подсистемы T_e задается в распределении Ферми–Дирака. Параметр N_b , соответствующий количеству искомым орбиталей в уравнении Кона–Шэма, подбирается таким, чтобы число заполнения самой высокой по энергии орбитали не превышало величины 10^{-5} . В расчетах число орбиталей не меньше $N_b = 1400$. Шаг по времени в КМД-моделировании взят равным 2 фс.

В СП-расчетах необходимо задать некоторое начальное распределение магнитных моментов (плотность намагниченности) для каждого иона в ячейке. В случае приближения коллинеарных спинов каждому иону ставится в соответствие определенное положительное (вдоль оси намагниченности) или отрицательное (против нее) значение магнитного момента (в магнетонах Бора m_B). В работе рассматриваются два основных способа задания начальной намагниченности. В первом все магнитные моменты направлены вдоль оси и имеют величину $+2.5 m_B$, рисунки 1(a) и 3(a). Во втором случае одна половина всех моментов направлена вдоль положительного направления оси $+2.5 m_B$, другая — в противоположном направлении $-2.5 m_B$, рисунки 1(b), 3(b) и 5. Выбор начальной намагниченности влияет на эволюцию системы, как будет показано в разделе 3.

Мы рассчитали равновесную плотность железа при $T = 300$ К с учетом и без учета спиновой поляризации. В первом случае плотность $\rho_0^{\text{SP}} = 8.1$ г/см³, что на 3%

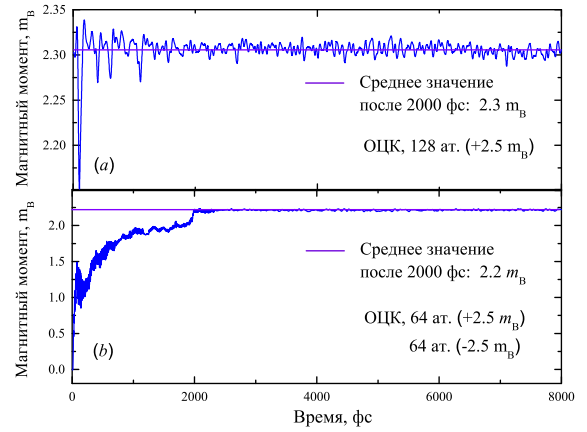


Рисунок 1. Динамика магнитного момента в расчете на один атом в ОЦК-железе при 1100 К при начальном задании (a) 128 магнитных моментов величиной $+2.5 m_B$, (b) 64 величиной $+2.5 m_B$ и 64 величиной $-2.5 m_B$.

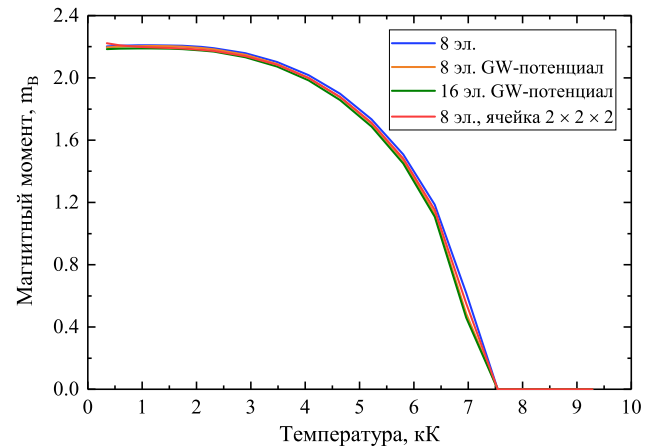


Рисунок 2. Средний магнитный момент на один атом (в m_B) в ходе моделирования нагрева электронной подсистемы замороженной ОЦК-решетки железа.

выше экспериментального значения $\rho_0^{\text{exp}} = 7.87$ г/см³, а во втором $\rho_0^{\text{NSP}} = 8.93$ г/см³, что превышает ее на 14%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования поведения средней намагниченности на один атом расчетной ячейки в VASP после каждого шага молекулярной динамики выводится величина суммарного магнитного момента в системе. Эта информация использована для воспроизведения эволюции намагниченности моделируемой системы во времени. Ниже представлены результаты по отдельности для ОЦК- и ГЦК-железа. На рисунке 1(a) приведен график для ОЦК-структуры при температуре $T = 1100$ К, которая лежит выше точки Кюри $T_c = 1043$ К. Видно, что магнитный момент сохраняет некоторое среднее значение (с учетом малых флуктуаций) на протяжении большого числа шагов молекулярной динамики. В данном расчете это среднее значение приблизительно равно $\mu = 2.3 m_B$, что на 3% превышает известное из эксперимента число $\mu_{\text{exp}} = 2.22 m_B$ [22] для железа в ферромагнитном состоянии. При попытке повлиять на установление рав-

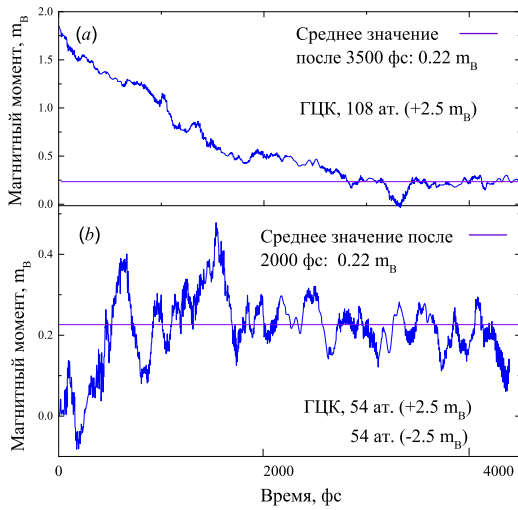


Рисунок 3. Динамика магнитного момента в расчете на один атом в ГЦК-железе при 1200 К при начальном задании (a) 108 магнитных моментов величиной $+2.5 m_B$, (b) 54 величиной $+2.5 m_B$ и 54 величиной $-2.5 m_B$.

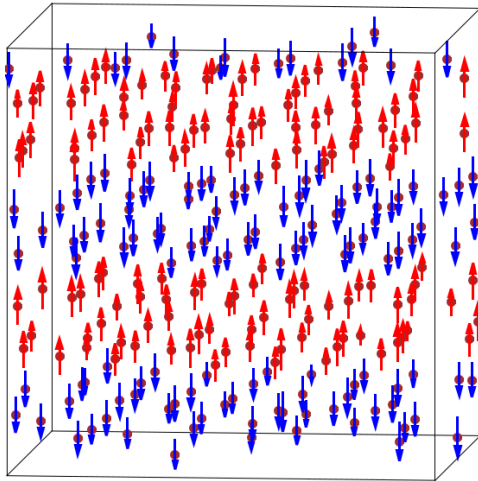


Рисунок 4. Распределение направлений магнитных моментов атомов в ГЦК-решетке железа при $T = 1200$ К и $\rho = 7.925$ г/см³ после выхода системы на равновесие.

новесного значения среднего магнитного момента путем задания начального антиферромагнитного состояния (половина моментов изначально направлена в одну сторону, половина — в противоположную), наблюдается аналогичная картина: намагниченность возрастает от нуля до значения $2.2 m_B$, рисунок 1(b). Таким образом, в рамках подхода КМД не удастся воспроизвести ситуацию потери ферромагнитного порядка и перехода в парамагнитное состояние в ОЦК-железе при температуре выше точки Кюри. Для решения этой проблемы в работе [10] предлагается использовать метод DLM (disordered local moments — неупорядоченных локальных моментов), совмещающий КМД и достаточно грубое вторжение в моделируемую систему в виде “встряхивания” (принудительного выставления разнонаправленных магнитных моментов с некоторым шагом по времени). Отметим, что после такого вмешательства моделируемая система не успевает прийти в равновесие, а

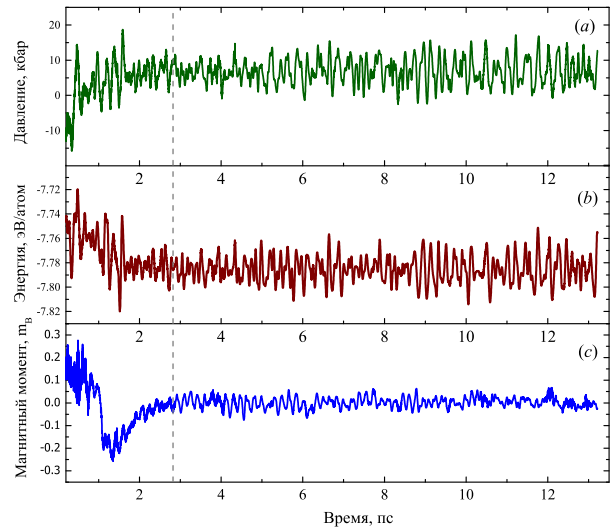


Рисунок 5. Изменение во времени (a) давления, (b) внутренней энергии на атом и (c) намагниченности в системе на протяжении одного КМД-расчета для ГЦК-железа при 1200 К, 256 атомов в расчетной ячейке, в начальный момент 128 атомов имеют магнитный момент $+2.5 m_B$ (направлен вдоль оси намагничивания) и 128 атомов $-2.5 m_B$ (направлен против). Серая вертикальная линия обозначает время, при котором намагниченность в системе достигает равновесия.

усредненные термодинамические параметры существенным образом зависят от выбранного периода “встряхивания”.

Для дальнейшего анализа и оценки температуры Кюри, которую дает ТФП в приближении коллинеарных спинов, нами было выполнено моделирование нагрева электронной подсистемы в случае “замороженных” ионов. В данном подходе температура T_e электронной подсистемы увеличивалась, а молекулярная динамика была отключена. При этом моделирование проводилось для элементарной ячейки ОЦК-решетки с использованием различных псевдопотенциалов (включая GW-потенциал с 16 валентными электронами), а также для суперъячейки $2 \times 2 \times 2$, что продемонстрировано на рисунке 2. Как показал подобный анализ, средний магнитный момент спадает до нуля лишь при температуре порядка 7500 К, что почти в 7 раз превышает справочное значение точки Кюри.

Отметим, что вопрос наличия концептуальных проблем в теории функционала плотности при описании магнитных свойств при конечных температурах ранее уже поднимался в ряде работ, например [10, 23, 24]. В обзоре [10] утверждается, что хотя СП-расчеты в рамках ТФП с хорошей точностью описывают магнитные свойства в основном состоянии, они в то же время сильно завышают температуру Кюри ферромагнитных материалов, в пять раз и более. Связано это, прежде всего, с отсутствием учета в модели спиновых флуктуаций. Для более корректного описания точки Кюри используются подходы, основанные на гамильтониане Гейзенберга. В работе [24] приводится обзор таких методов. Там же отмечено, что ТФП-расчеты не могут корректно воспроизвести вклад спиновых флуктуаций в связи с тем, что

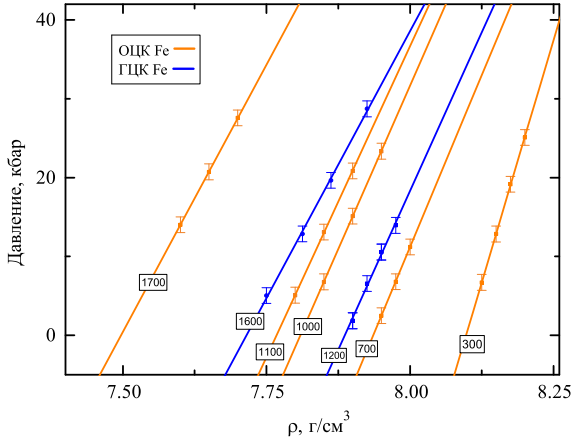


Рисунок 6. Изотермы в твердом железе из КМД-расчетов с учетом СП. Прямые — линейные аппроксимации полученных точек. Синий цвет относится к ГЦК-железу, оранжевый — к ОЦК-фазе. Температуры отмечены на изотермах (в К).

электроны, описываемые уравнениями Кона–Шэма, не взаимодействуют друг с другом. Таким образом, при описании точки Кюри необходимо учитывать спиновые флуктуации специальным образом, что не являлось основной задачей данной работы.

В то же время, в ходе КМД-моделирования железа с ГЦК-структурой (γ -железо) при $T = 1200$ К и изначально сонаправленными магнитными моментами, мы наблюдаем постепенное уменьшение начальной средней намагниченности почти до нуля, рисунок 3(a). Если вместо этого установить половину магнитных моментов в положительном направлении и половину в обратном, система достигает того же состояния намного быстрее, рисунок 3(b). При этом анализ распределения магнитных моментов на отдельных атомах свидетельствует о том, что полученное состояние независимо от начального распределения магнитных моментов обладает определенным типом упорядочения, а именно напоминает антиферромагнитное состояние. Пример установившейся картины магнитных моментов атомов приведен на рисунке 4. На рисунке 5 показано, как давление и энергия в системе меняются в течение КМД-расчета для ГЦК-железа при $T = 1200$ К, а также приведено сопоставление с сопутствующей динамикой магнитного момента в расчете на атом. Видно, что время выхода намагниченности на равновесие коррелирует с соответствующим временем для рассматриваемых термодинамических величин.

Процедуру восстановления зависимости плотности от температуры при давлении 1 атм из результатов КМД-расчетов можно разделить на две части: сначала находятся зависимости давления от плотности вдоль нескольких изотерм. Далее производится линейная экстраполяция полученных кривых в координатах (ρ, P) к нулевому давлению. Полученные аппроксимации позволяют восстановить значения плотности при атмосферном давлении [25]. На рисунке 6 приведены полученные нами изотермы для ОЦК- и ГЦК-железа в КМД-расчетах с учетом СП.

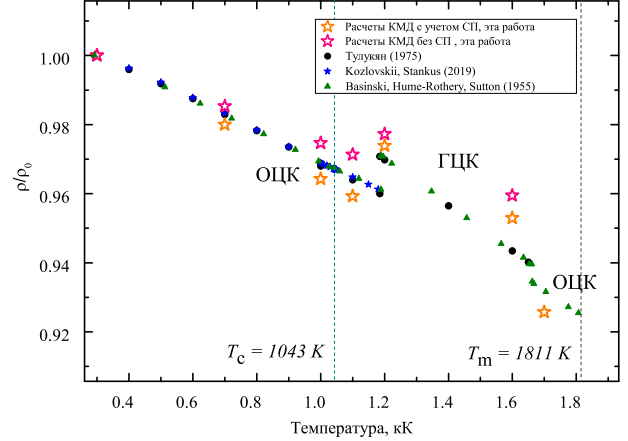


Рисунок 7. Зависимость относительной плотности от температуры для твердого железа при атмосферном давлении. Оранжевые звезды — СП-расчеты, данная работа; розовые звезды — расчеты без СП, данная работа. Эксперименты: черные круги — [26], зеленые треугольники — из работы [3], синие звезды — из [27]. Штриховыми линиями отмечены температура Кюри T_c и температура плавления T_m .

В разделе 2 было отмечено, что расчетное значение плотности при нормальных условиях отличается от экспериментального. В связи с этим кривую теплового расширения удобно приводить в координатах относительной плотности $(T, \rho/\rho_0)$, как показано на рисунке 7.

Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными из работ [3, 27], а также справочника под редакцией Тулукиана [26]. Как видно из рисунка 7, результаты спин-поляризованных расчетов ОЦК-железа дают несколько завышенную относительную плотность (на 0.5–1%) по сравнению с экспериментом, в то время как для ГЦК-железа результаты прямо противоположны: КМД-расчеты приводят к недооценке степени расширения, и относительная плотность в расчете меньше экспериментальной при той же температуре примерно на 1%. На этом же рисунке представлены результаты для расчетов без учета спиновой поляризации. Полученные точки демонстрируют недооценку теплового расширения по сравнению с экспериментальными данными во всем исследованном диапазоне температур и описывают его несколько хуже, чем в спин-поляризованном случае.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что при описании тепловых свойств железа методом квантовой молекулярной динамики, основанном на теории функционала плотности, необходимо учитывать вклад спиновой поляризации. Учет СП позволяет значительно лучше воспроизвести в расчете нормальную плотность железа. Нами продемонстрировано, как выбор начальной намагниченности рассматриваемой системы может повлиять на ее эволюцию в ходе моделирования. Кроме того, мы отметили существенную зависимость расчетных магнитных свойств твердого железа от типа решетки. К сожалению, приходится заключить, что фазовый переход в железе из ферро- в парамагнитное состояние не удастся обнару-

жить при КМД-моделировании в рамках приближения коллинеарных спинов.

Мы восстановили несколько точек на кривой зависимости плотности твердого железа от температуры при атмосферном давлении с учетом и без учета спина. Хотя в используемом приближении ОЦК-фаза остается ферромагнитной при всех температурах, а в ГЦК-фазе получается состояние, схожее с антиферромагнитным, результаты СП-расчетов лучше описывают экспериментальные данные. Однако важно отметить, что даже в этом случае расчеты методом КМД приводят к переоценке относительной плотности на 0.5–1% в ОЦК-фазе и недооценке на 1% в ГЦК-железе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10398). Авторы выражают благодарность суперкомпьютерному центру ОИВТ РАН, Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и Центру коллективного пользования “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН за предоставленное вычислительное время. Некоторые численные расчеты проводились на суперкомпьютере МФТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kadatskiy M A and Khishchenko K V 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012005
2. Zhang H, Lu S, Punkkinen M P J, Hu Q M, Johansson B and Vitos L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 132409
3. Basinski Z S, Hume-Rothery W and Sutton A L 1955 *Proc. R. Soc. A* **229** 459–67
4. Korell J A, French A, Steinle-Neumann G and Redmer R 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 086601
5. Vočadlo L, Alfè D, Gillan M and Price G 2003 *Phys. Earth Planet. Inter.* **140** 101–125
6. Vočadlo L, Alfè D, Gillan M J, Wood I G, Brodholt J P and Price G D 2003 *Nature* **424** 536–539
7. Belonoshko A B, Rosengren A, Burakovsky L, Preston D L and Johansson B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220102
8. Belonoshko A B, Arapan S and Rosengren A 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 485402
9. von Barth U and Hedin L 1972 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** 1629–42
10. Abrikosov I A, Ponomareva A V, Steneteg P, Barannikova S A and Alling B 2016 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **20** 85–106
11. Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558–61
12. Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **49** 14251–69
13. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169–86
14. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15–50
15. Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
16. Mermin N D 1965 *Phys. Rev.* **137** A1441–3
17. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
18. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
19. Baldereschi A 1997 *Phys. Rev. B* **7** 5212–5
20. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188–92
21. Nosé S 1991 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103** 1–46
22. Danan H, Herr A and Meyer A J P 1968 *Journal of Applied Physics* **39** 669–670
23. Gyorffy B, Pindor A, Staunton J, Stocks G and Winter H 1985 *Journal of Physics F: Metal Physics* **15** 1337
24. Gambino D, Arale Brännvall M, Ehn A, Hedström Y and Alling B 2020 *Phys. Rev. B* **102** 014402
25. Minakov D V, Paramonov M A and Levashov P R 2018 *AIP Adv.* **8** 125012
26. Touloukian Y 1975 *Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys* TPRC data series (Springer US)
27. Kozlovskii Yu M and Stankus S V 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1382** 012181