

УДК 539.374.1

Квантово-механический подход к определению модуля Юнга монокристаллов W и Mo

© 2013 Э.Ф.Штапенко, Е.О.Воронков

*Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. ак. В. Лазаряна,
Днепропетровск, Украина
Поступила в редакцию 30 марта 2012 г., окончательный вариант — 19 декабря 2012 г.*

Предложен квантово-механический подход в рамках теории функционала плотности для расчета модуля упругости монокристаллов. Модуль упругости определяется как отношение изменения полной энергии кристаллической решетки и изменения ее объема при деформации кристалла в определенном кристаллографическом направлении. Рассчитаны значения модулей упругости W и Mo в [110] и $\bar{1}\bar{1}0$ направлениях. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при измерении скорости распространения ультразвуковых волн в W и Mo.

Ключевые слова: модуль упругости, квантово-механический подход, полная энергия, теория функционала плотности, импульсный ультразвуковой метод.

A quantum-mechanical approach in the density functional theory is proposed for calculation of elastic modulus of single crystals. Modulus of elasticity is the ratio of the changes of total energy and volume of the crystal lattice during deformation of the crystal in a specific crystallographic direction. The values the elastic moduli of W and Mo in the [110] and $\bar{1}\bar{1}0$ directions are calculated. The results are in good agreement with the experimental data obtained by measurement of ultrasonic wave velocities in W and Mo.

Keywords: modulus of elasticity, quantum-mechanical approach, total energy, density functional theory, pulsed ultrasonic method.

Введение

Одно из важнейших направлений развития научно-технического прогресса связано с повышением эффективности использования традиционных металлических материалов, что делает проблему определения упругих свойств кристаллических материалов одной из фундаментальных задач физики прочности и пластичности. Решение этой задачи возможно, в том числе, и методом моделирования и расчета упругих свойств металлов, а определенные таким образом значения, например, модуля упругости, необходимы для решения многих задач физики прочности, в частности, задачи Гриффитса [1]. Известно большое количество работ по теоретическому определению модуля Юнга моно- и поли-

кристаллических материала, однако до сих пор эту проблему нельзя считать окончательно решенной.

В данной работе представлены результаты теоретического расчета модуля Юнга ОЦК металлов W и Mo, проведенного в рамках квантово-механического подхода, учитывающего эффект электронной корреляции, то есть статического и динамического межэлектронного взаимодействия в кристаллах. Расчетные данные сравнивались с экспериментальными значениями, измеренными импульсным ультразвуковым методом для монокристаллов W и Mo.

Расчет модуля упругости

Упругие свойства любого кристаллического материала зависят, в первую очередь, от энергии

межатомного взаимодействия. Это особенно заметно в монокристаллических образцах, разрушение которых происходит по определенным кристаллографическим плоскостям и связано с разрывом связей в кристаллической ячейке.

Обычно при расчете модулей упругости основной задачей является определение энергии связи между ближайшими атомами в кристаллических структурах разного типа. Иногда при этом учитывается только кулоновское взаимодействие атомов [2], что, по-видимому, является не слишком корректным приближением, в других случаях применяется приближение самосогласованного поля Хартри-Фока, не учитывающее эффекты электронной корреляции [3]. В [4] определение модуля упругости кристалла проводилось путем замены энергии связи атомов на сумму теплоты плавления и теплоты парообразования, то есть на энергию сублимации.

В данной работе модуль Юнга E в определенном кристаллографическом направлении определяется как отношение изменения полной энергии ΔW_{hkl} кристаллической решетки к изменению ее объема ΔV_{hkl} при деформации кристалла в том же направлении:

$$E_{hkl} = \frac{\Delta W_{hkl}}{\Delta V_{hkl}}. \quad (1)$$

Под изменением полной энергии кристаллической решетки понимается разница между полными энергиями кристалла в недеформированном ($W_{\text{полн}}$) и деформированном в направлении $[hkl]$ состояниями (W_{hkl}), то есть

$$\Delta W_{hkl} = |W_{\text{полн}} - W_{hkl}|. \quad (2)$$

Для расчета этих энергий предлагается использовать квантово-механический подход в рамках теории функционала плотности (ТФП), учитывающий эффект электронной корреляции. Применение ТФП обеспечивает достаточно высокую точность расчетов при умеренных требованиях к вычислительным ресурсам.

Для определения энергии $W_{\text{полн}}$ строилась кристаллическая решетка, которая затем достраивалась в трех направлениях, тем самым создавая кристалл объемом V_0 . Моделирование деформации растяжения кристалла проводили для различных кристаллографических направлений, для каждого из которых определялась геометрическая конфигурация объемом V_{hkl} . По литературным данным [5], упругая деформация в металлах не должна превышать десятых долей процента, поэтому деформация кристалла при расчетах задавалась растяжением на 0,1% в выбранном кристаллографическом направлении, при

этом остальные параметры кристаллической решетки оставались неизменными.

Полная энергия $W_{\text{полн}}$ или W_{hkl} в теории функционала плотности определяется как

$$W = U - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} \int \phi_i^*(r) \nabla^2(r) dr - \sum_k Z_k \int \frac{\rho(r)}{|r - R_k|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho]. \quad (3)$$

В свернутом виде выражение (3) имеет вид

$$W = U + T_S \{ \phi_i(r) \}_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4)$$

где Z_k и R_k — заряд и пространственные координаты неподвижного ядра с номером k соответственно. Электронная плотность ρ определяется как

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{заполн}}} |\phi_i(r)|^2, \quad (5)$$

где $\phi_i(r)$ — одноэлектронная кон-шэмовская (молекулярная) орбиталь.

В правой части уравнения (4) первый член U представляет собой потенциальную энергию взаимодействия ядер, второй T_S описывает электронную кинетическую энергию, третий V_{ne} — притяжение электронов к ядрам, четвертый J — классическое межэлектронное отталкивание, а последний E_{xc} — обменно-корреляционный функционал, включающий статическую электронную корреляцию.

Развитие ТФП привело к появлению обобщенного градиентного приближения (ОГП) [6], в котором обменно-корреляционный функционал за счет включения абсолютного значения градиента плотности определяет не только электронную плотность, но и ее неоднородность:

$$E_{xc}^{\text{ОГП}} = \int \epsilon_{xc}^{\text{ОГП}} [\rho_\alpha(r), |\nabla \rho_\alpha(r)|; \rho_\beta(r), |\nabla \rho_\beta(r)|] dr, \quad (6)$$

где ρ_α и ρ_β — плотности α - и β -электронов соответственно, а $\epsilon_{xc}^{\text{ОГП}}$ — плотность энергии на один электрон.

Гибридные функционалы, представляющие уравнения (6) в виде линейной комбинации обменного и корреляционного функционалов с различными весовыми множителями, определяемыми эмпирически, обеспечивают баланс между устранением самовзаимодействия и учетом нединамической корреляции.

Таблица

Значения модулей упругости в направлениях [100], [110]

Металл	a , нм	V_0 , 10^{-30} м ³	$[hkl]$	V_{hkl}^0 , 10^{-30} м ³	ΔV_{hkl}^0 , 10^{-30} м ³	$W_{\text{полн}}^0$, 10^{-19} Дж	W_{hkl}^0 , 10^{-19} Дж	ΔW_{hkl}^0 , 10^{-19} Дж	E_{hkl}^0 , ГПа	$E_{\text{эксп}}^0$, ГПа
Mo	0,3147	31,1667	[100]	31,1979	0,0312	607,85926	607,941004	0,081744	262	200
			[110]	31,198	0,0314		607,94906	0,0898	286	215
W	0,316	31,5545	[100]	31,586	0,0316	610,32932	610,419696	0,090376	286	259
			[110]	31,5863	0,0318		610,425356	0,096036	302	270

Одним из них является гибридный функционал Бейкера-Пердью $BP86$, состоящий из обменного слейтеровского функционала Бейкера B [6], включающего градиент плотности, и корреляционного функционала Пердью $P86$ [7]. Выбор данного функционала обусловлен ограниченным числом используемых в нем эмпирических параметров и возможностью учета различных видов электронной корреляции при расчетах металлических комплексов.

Расчеты проводились с помощью пакета программ GAUSSIAN 03 [8] в валентно-расщепленном базисе гауссовых контрактированных атомных орбиталей 6-31g(d) с добавлением поляризационных d -орбиталей для правильного описания симметрии электронных уровней металлов. Аббревиатура 6-31 означает, что заполненные электронные слои описываются одним набором из шести контрактированных примитивных гауссиан, а валентные слои — двумя наборами из трех контрактированных и одной неконтрактированной примитивных гауссиан. Кроме того, в процессе вычислений полных электронных энергий кристалла и его фрагментов проводился учет поправки к энергии, обусловленной неполнотой конечного базисного набора атомных орбиталей. Температура при расчетах выбиралась равной 295 К.

Методика эксперимента

Значения модуля упругости металла можно рассчитать по скорости распространения ультразвуковых волн, которую можно измерить импульсным ультразвуковым методом [9]. По результатам таких измерений модуль упругости определяется как

$$E_{\text{эксп}} = \frac{l^2 \rho}{\tau^2}, \quad (7)$$

где l — длина образца; ρ — плотность материала; τ — время прохождения сигнала.

Экспериментальные исследования проводились на образцах размером $1 \times 1 \times 5$ см, вырезанных в кристаллографическом направлении [100] и [110] из монокристаллов W и Mo. Времена прохождения ультразвуковых волн измерялось на ультразвуковом дефектоскопе УК10ПМС при температуре 295 К. С

учетом 5% погрешности определения скорости упругих волн, погрешность в определении модулей упругости составляла 8-10%.

Результаты и обсуждение

Значения модулей упругости E_{hkl} для W и Mo, рассчитанные по формуле (1) с использованием предложенного квантово-механического подхода, и экспериментально измеренные значения $E_{\text{эксп}}$ представлены в Таблице. Как видно, расчетные значения достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наблюдаемое превышение расчетных значений модулей упругости можно объяснить использованием в расчетах “идеальная” кристаллической структуры, тогда как в реальных монокристаллах всегда существует некоторое количество точечных и линейных дефектов. Кроме того, возможно, что модельные расчеты несколько переоценивают вклад эффектов электронной корреляции в теории функционала плотности.

Выводы

Предложенный квантово-механический подход в рамках теории функционала плотности позволяет рассчитать модуль упругости монокристаллических материалов в различных кристаллографических направлениях. Полученные расчетные значения модулей упругости монокристаллов W и Mo в [100] и [110] направлениях хорошо согласуются с результатами экспериментального измерения модулей по скорости распространения ультразвуковых волн в этих материалах.

Для применения квантово-механического подхода для расчета упругих модулей в поликристаллических материалах требуется развитие модели для учета реальной структуры материала с дефектами.

Литература

1. Мешков Ю.А. Два подхода к задаче А. Гриффитса о прочности твердых тел. МиТОМ, 2005, №8, с.11-17.

2. Бадамшин И.Х. Способ определения модуля упругости поликристаллических материалов. Пат. РФ №2277703, МКИ6 G 01 N 3/00. Заявка 09.07.2004. Оpubл. 10.01.2006, Бюл. №16.
3. Штремель М.А. Прочность сплавов. М.: МИСиС, 1999, ч.1, 384 с.
4. Полянский А.М., Полянский В.А. Способ определения модуля упругости материала с кристаллической структурой. Пат. РФ №2366921, МПК51 G 01 N3/00. Заявка 18.04.2008. Оpubл.10.09.2009, Бюл. №7.
5. Шульце, Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971, 503 с.
6. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys.Rev.A, 1988, v.38, iss.6, p.3098-3100.
7. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. Phys.Rev.B, 1986, v.33, iss.12, p.8822-8824.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 03, Rev. C.02. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2004. <http://www.gaussian.com>.
9. Алешин Н.П., Белый В.Е., Вовилкин А.Х. и др. Методы акустического контроля металлов. М.: Машиностроение, 1989, 465 с.