

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ α -ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ВНЕДРЕННЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА

М.С. Ракитин, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев

CHANGE OF ELECTRONIC STRUCTURE IN IRON CONTAINING INTERSTITIAL ATOMS OF HYDROGEN

M.S. Rakitin, A.A. Mirzoev, D.A. Mirzayev

Моделирование растворения малых примесей водорода в ОЦК-железе с помощью программного пакета WIEN2k показало, что разбиение обратного пространства на 27 k -точек и использование $K_{\max}=5,0$ а.е.⁻¹ дают достаточно точные значения энергии растворения. Тетраэдрическая позиция оказалась на 0,46 эВ стабильнее октаэдрической. Энергия растворения водорода в ней составила 0,307 эВ без учета релаксации и 0,190 эВ с учетом релаксации решетки.

Ключевые слова: адсорбция водорода, водородное охрупчивание, сплавы железа, *ab initio* расчеты, WIEN2k.

Modeling of dissolution of small impurities of hydrogen in bcc iron by means of the WIEN2k software package has shown that splitting of reciprocal space into 27 k -points and use $K_{\max}=5,0$ a.u.⁻¹ give exact enough values of dissolution energy. The tetrahedral position has appeared 0,46 eV more stable than the octahedral position. Dissolution energy of hydrogen in it is 0,307 eV and 0,190 eV for the unrelaxed and relaxed structures respectively.

Keywords: hydrogen adsorption, hydrogen embrittlement, iron alloys, *ab initio* calculations, WIEN2k.

Введение

В процессе производства и эксплуатации металлических изделий и конструкций на основе железа одним из факторов, оказывающих негативное влияние на их вязкость, является водород. Для снижения эффектов влияния водорода на свойства сталей путем легирования необходимо изучить природу взаимодействия водорода с дефектами структуры и примесями замещения в ОЦК железе и прежде всего поведение атома водорода в чистом железе. Такие исследования в настоящее время можно провести с помощью компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности состояний. В данной работе для этих целей использован программный пакет WIEN2k [1]. Его ключевой особенностью является возможность моделирования различных структур без использования какой-либо эмпирической информации, т. е. из первых принципов.

Отметим, что впервые моделирование водорода в железе проведено в работе [2], где использовался программный пакет VASP. Согласно этой работе предпочтительной позицией для атомов H являются тетраэдрические поры решетки железа, хотя энергетическая разница между этой позицией и расположением в октаэдрической поре не слишком велика. Кроме того, в работе [2] практически не обсуждается вопрос о влиянии водорода на электронную структуру и магнитные свойства сис-

темы. В связи с этим представляется интересным провести более подробное исследование, используя результаты работы [2] для сравнения.

Целью данной работы является выяснение оптимальных параметров моделирования, нахождение энергетически наиболее выгодной позиции водорода, определение энергии растворения водорода в ОЦК решетке железа и детальное рассмотрение влияния атомов водорода на электронную структуру матрицы железа. На основе полученных результатов будут проведены дальнейшие исследования.

Методика моделирования

Для моделирования в программном пакете WIEN2k использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Для моделирования был выбран обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE96 [3]. Этот же потенциал использовался в недавних работах по исследованию водорода в железе [2, 4].

Моделирование ОЦК решетки железа с внедренным атомом водорода производилось с использованием суперячейки, состоящей из 54 атомов железа, которая получается из трижды транслированной в каждом направлении элементарной ячейки ОЦК-железа. Размер такой системы считается достаточным для моделирования малых при-

месеи водорода [2, 4]. В то же время используемый нами вычислительный комплекс «СКИФ-Урал» [5] позволяет моделировать такие достаточно большие системы. В суперячейку Fe_{54} внедрялся один атом водорода, занимая октаэдрическую или тетраэдрическую позицию в разных сериях расчетов. Параметр решетки был выбран равным 5,4169 а.е., что соответствует экспериментальному значению для чистого ОЦК-железа [6]. При этом равновесный параметр кристаллической решетки ОЦК-железа, который дает WIEN2k, составляет 5,37 а.е., что приблизительно на 1 % меньше экспериментального значения. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более 10^{-4} Рб и 10^{-4} е соответственно.

При проведении расчетов полной энергии для суперячейки Fe_{54}H необходимо обосновать выбор величины радиуса МТ-сферы атома водорода и выбор величины $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$, поскольку последняя определяется наименьшим из значений радиусов МТ-сфер элементов, присутствующих в структуре. В силу того, что атом водорода помещается в узкую пору решетки матрицы, представляется разумным выбрать указанный радиус больше ковалентного радиуса 0,28 Å (0,53 а.е.), но меньше металлического радиуса водорода 0,46 Å (0,87 а.е.). Следуя работе [2], мы выбрали значение указанного параметра равным 0,37 Å (0,7 а.е.), что существенно меньше R_{MT} для железа, равного 0,93 Å (1,75 а.е.).

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов полной энергии чистого железа в зависимости от количества k -точек позволили заключить, что в интервале от 1 до 216 k -точек наблюдается значительное изменение полной энергии системы, которое сменяется почти постоянством в интервале, где количество k -точек больше или равно 512 ($8 \times 8 \times 8$). Таким образом, для моделирования ОЦК решетки из одного атома Fe достаточно использовать 512 k -точек для получения полной энергии с достаточной точностью.

Аналогичные результаты расчетов полной энергии сплава Fe_{54}H привели к заключению, что сходимость полной энергии наблюдается уже при использовании 27–64 k -точек. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованным исследованием зависимости количества k -точек от размера используемой ячейки на основе метода LMTO [7].

Для определения оптимального значения K_{max} и $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ было проведено численное моделирование полной энергии Fe_{54}H . В этой части исследования параметр решетки задавался равным 5,405 а.е. с целью сопоставления получаемых результатов со значением из работы [2]. Для выяснения наиболее предпочтительной позиции в ОЦК решетке железа атом водорода поочередно помещался в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции. Переменной величиной было произведение $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$, которое изменялось от 3,0 до 5,0 с шагом 0,5, что соответствовало изменению K_{max} от 4,29

до 7,14 а.е.⁻¹. При этом остальные параметры были фиксированными, количество k -точек равнялось 64, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 1,75 а.е. Чтобы сравнить полученные результаты с экспериментом, необходимо определить энергию растворения водорода, которая является основной характеристикой взаимодействия водорода с матрицей железа. Она рассчитывается следующим образом:

$$\Delta E(\text{H}) = E(\text{Fe}_n\text{H}) - E(\text{Fe}_n) - \frac{1}{2} E[\text{H}_{2(\text{g})}],$$

где $\Delta E(\text{H})$ – энергия растворения атома водорода в кристалле ОЦК-железа; $E(\text{Fe}_n\text{H})$ и $E(\text{Fe}_n)$ – полные энергии Fe_nH и Fe_n соответственно; n – количество атомов в суперячейке, в нашем случае – 54; $E[\text{H}_{2(\text{g})}]$ – полная энергия молекулы водорода. Fe_n имеет правильную ОЦК структуру без искажений. Во всех исследованиях энергия $E[\text{H}_{2(\text{g})}]$ принималась равной 2,346 Рб [2, 8].

Результаты описанных исследований представлены на рис. 1. На нем отражена зависимость энергии растворения водорода в октаэдрических и тетраэдрических позициях ОЦК решетки железа (Fe_{54}H) от величины K_{max} . Можно заметить, что сходимость наблюдается уже при $K_{\text{max}} = 5,0$ а.е.⁻¹, что соответствует $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 3,5$. Отклонение полной энергии при увеличении K_{max} происходит на величину порядка критерия сходимости. Поэтому для моделирования ОЦК-железа с внедренным атомом водорода достаточно использовать произведение $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$, ограниченное 3,5–4,0.

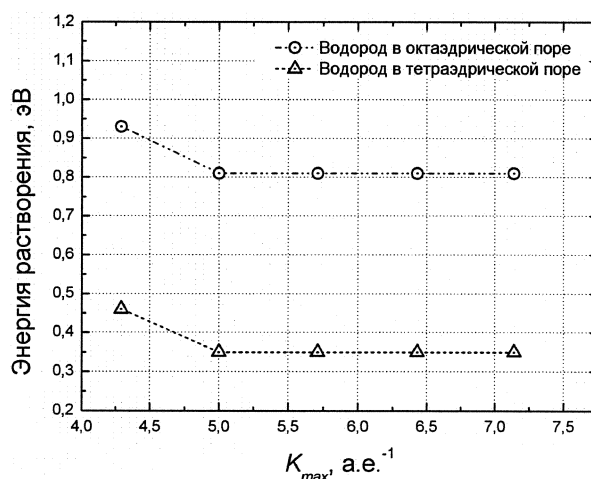


Рис. 1. Зависимость энергии растворения водорода в ОЦК-железе от K_{max}

Достаточно точно полную энергию исследуемой системы можно получить уже при $K_{\text{max}} = 5,0$ а.е.⁻¹. Далее будем рассматривать энергию растворения при этом значении. Из графика видно, что энергия растворения водорода в тетраэдрической поре составляет 0,348 эВ/атом, что с достаточной точностью воспроизводит энергию растворения 0,280 эВ/атом из [2] для Fe_{54}H , экспериментальное значение составляет 0,296 эВ/атом. Стоит отметить, что энергия

растворения водорода в тетраэдрической позиции на 0,46 эВ ниже энергии растворения водорода в октаэдрической позиции, что также хорошо согласуется с данными работы [2]. Подтвердив этот важный результат, мы отказались от дальнейшего исследования водорода в октаэдрических позициях.

При проведении структурной релаксации использовались те же параметры, что и в предыдущих расчетах, кроме параметра решетки ОЦК-железа, который выбирался равным экспериментальному значению 5,4169 а.е. На рис. 2 приведен график зависимости энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции от K_{\max} для случаев с учетом и без учета структурной релаксации кристаллической решетки.

Без учета релаксации энергия растворения составляет 0,307 эВ/атом. Это значение находится ближе к экспериментальному значению (0,296 эВ/атом), чем полученное в предыдущих этапах моделирования. С учетом релаксации энергия растворения понизилась до 0,19 эВ/атом, что с высокой точностью совпадает с результатами работы [2]. Понижение энергии за счет релаксации не является большим (~0,10 эВ), что еще раз указывает на привлекательность тетраэдрических пор для водорода. В работе [2] была оценена величина энергии нулевых колебаний для водорода, находящегося в тетраэдрической поре железа, и для молекулярного водорода. Оказалось, что дополнительный вклад в энергию растворения, связанный с учетом энергии нулевых колебаний, составляет 0,11 эВ. Внесение этой поправки приводит к ЭНК-уточненному значению энергии растворения в 0,30 эВ/атом, что чрезвычайно хорошо согласуется с экспериментальным значением 0,296 эВ/атом [9].

Рассмотрим изменение электронной структуры железа при внедрении примесных атомов водорода. Плотность состояний чистого железа приведена на рис. 3 и находится в хорошем согласии с литературными данными [10, 11].

На рис. 4 показаны результаты расчета локальных электронных плотностей состояний атома

водорода и ближайшего к нему атома железа для нерелаксированной суперячейки Fe_{54}H . Наиболее явное качественное изменение плотности состояний при введении примеси водорода состоит в появлении пика с энергией E_H , лежащей примерно на 8–9 эВ ниже дна d -зоны, а также некоторый сдвиг энергии Ферми вверх (в результате чего подполоса со спином вверх заполняется почти полностью), что хорошо согласуется с результатами других авторов [10].

Локализованное состояние можно охарактеризовать как s -состояние, которое возникает из-за сильной гибридизации $1s$ -состояния водорода с электронными состояниями ближайших атомов железа. Этот эффект в локальной плотности состояний Fe существует только для атомов железа, соседствующих с примесью водорода, а затем исчезает по мере удаления атома от примеси.

Отметим, что новое локализованное состояние E_H вызвано понижением эффективного потенциала, действующего на электроны, благодаря внедренному протону. Оно возникает ниже уровня Ферми, где плотность $3d$ -состояний железа уже практически равна нулю (рис. 5).

Поскольку спин-вниз подзона железа лежит ближе по энергии к уровню E_H , то можно ожидать, что гибридизация, а значит и перенос заряда в эту подзону будут сильнее, чем для подзоны спин-вверх электронов. Такая несимметрия в переносе заряда может привести к некоторому понижению магнитного момента на атомах железа, являющихся ближайшими соседями примеси H. Это соображение полностью подтверждается результатами моделирования, приведенными на рис. 6.

Проведенный расчет электронной плотности внутри МТ-сферы атома водорода с радиусом 0,94 а.е. приводит к величине порядка 0,49 заряда электрона. Таким образом, большая часть $\Delta n = 0,51$ е электронной плотности атома водорода при его внедрении в решетку железа становится коллективизированной и, следовательно, выталкивается в свободные состояния на уровне Ферми. По мнению

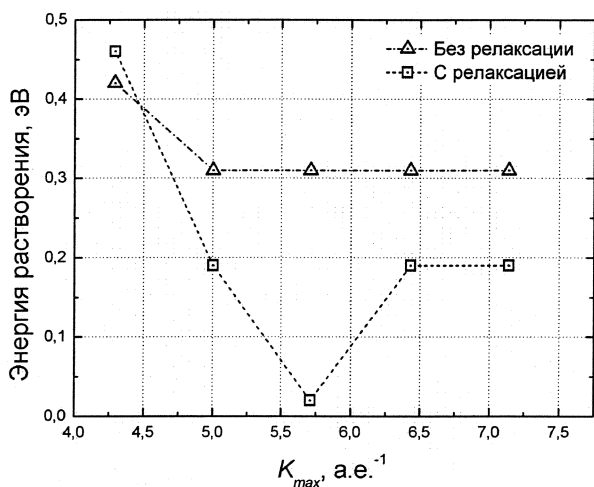


Рис. 2. Зависимость энергии растворения водорода в тетраэдрической позиции ОЦК-железа от K_{\max}

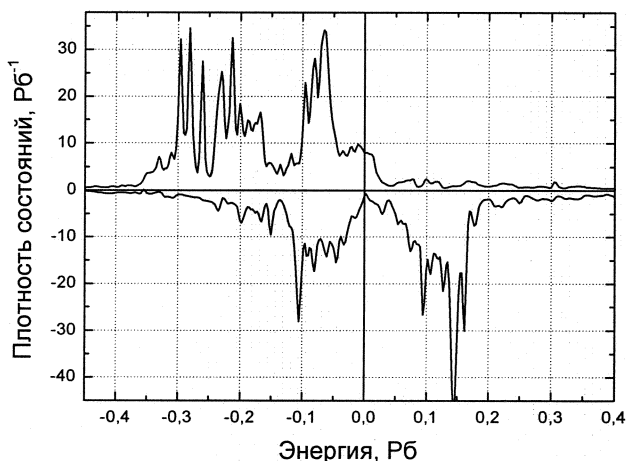


Рис. 3. Плотность состояний чистого ОЦК-железа

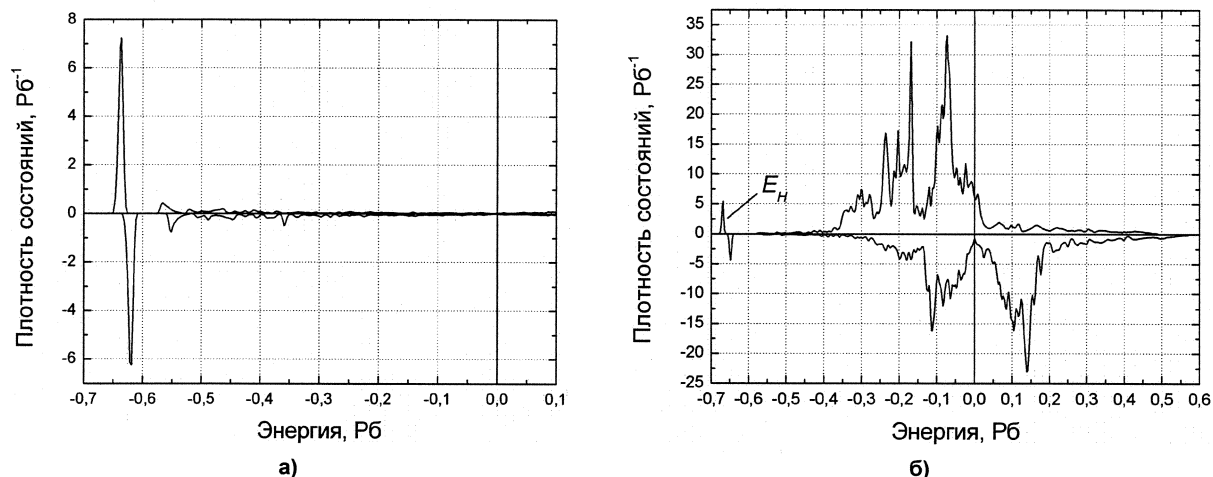


Рис. 4. Локальные плотности состояний на атоме водорода (а) и ближайшем к нему атоме железа (б)

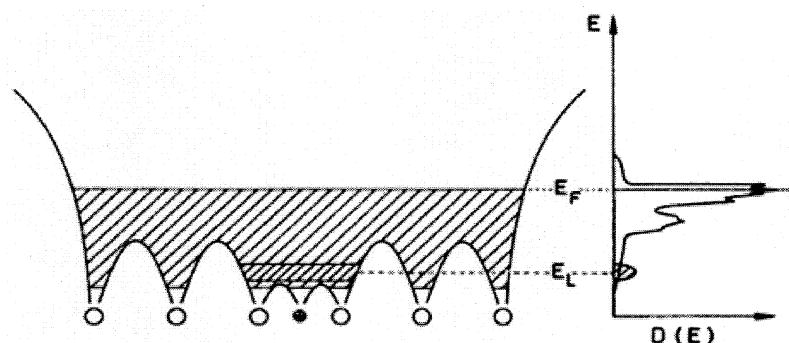


Рис. 5. Качественная картина происхождения локализованного состояния E_L ниже уровня Ферми в плотности электронных состояний системы Fe_{54}H , индуцированного возмущением потенциала при внедрении H в тетраэдрическую пору ОЦК-железа

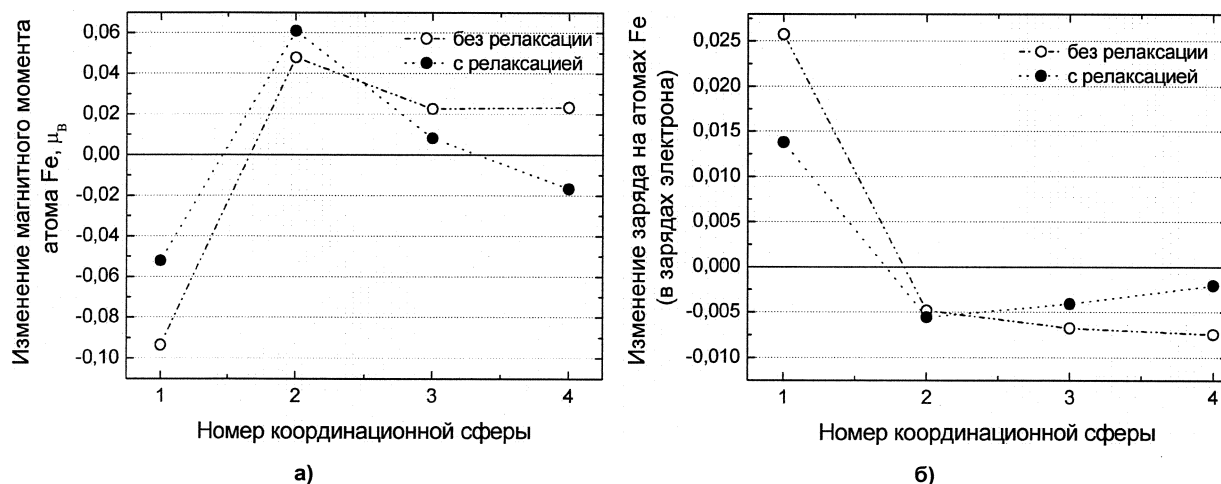


Рис. 6. Зависимость изменения магнитного момента (а) и заряда (б) на атомах железа, находящихся в различных координационных сферах примесного атома водорода

R. Griessen [12], именно это обстоятельство приводит к положительной энергии растворения водорода в железе, поскольку при таком переносе выделяется энергия, равная примерно $\Delta H(\alpha\Delta E + \beta)$, где $\Delta E = E_f - E_H$, $\alpha = 29,62 \text{ кДж/эВ}\cdot\text{моль}$, $\beta = -135 \text{ кДж/эВ}\cdot\text{моль}$. Для нашего расчета, где $\Delta E = 8 \text{ эВ}$, по этой формуле получаем оценку энергии растворения $\approx 0,5 \text{ эВ}$, что

согласуется по знаку и порядку величины с полученным при моделировании результатом $0,19 \text{ эВ}$.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (2.1.1/1776) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1939 от 29 октября 2009 г.), а также поддержана грантом РФФИ 10-08-00307-а.

Выводы

1. Выяснено, что для атома водорода тетраэдрическая позиция на 0,46 эВ более стабильна, чем октаэдрическая позиция ОЦК-железа.

2. Энергия растворения атома водорода в тетраэдрической позиции составила 0,307 эВ/атом без учета релаксации и 0,19 эВ/атом (с поправкой ЭНК – 0,30 эВ/атом) с учетом релаксации при экспериментальном значении 0,296 эВ/атом.

3. Анализ электронной структуры показал, что примесный атом водорода вызывает изменение энергетических состояний атомов железа, что существенно влияет на магнитный момент и заряд его ближайшего окружения.

Литература

1. Schwarz, K. *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science* / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // *Computer Physics Communications*. – 2002. – V. 147. – P. 71–76.

2. Jiang, D. E. *Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles* / D.E. Jiang, E.A. Carter // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – P. 064102.

3. Perdew, J. P. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865.

4. *Hydrogen in α -iron: Stress and diffusion* / J. Sanchez, J. Fullera, C. Andrade, P.L. de Andres // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 014113.

5. http://supercomputer.susu.ru/computers/ckif_ural/

6. Cottenier, S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* / S. Cottenier // *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium*. – 2002. – ISBN 90-807215-1-4 (to be found at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).

7. Мирзоев А.А. Зависимость точности ТВ-LMTO расчета от количества k -точек: влияние параметра смешивания итераций по схеме Бройдена / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, М.С. Ракитин // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия»*. – 2005. – Вып. 6. – № 6. – С. 103–105.

8. Эмсли, Дж. *Элементы* / Дж. Эмсли. – М: Мир, 1993. – 255 с.

9. Hirth, J.P. *Effect of hydrogen on the properties of iron and steel* / J.P. Hirth // *Metal. Trans.* – 1980. – V. 11A, № 6. – P. 861–890.

10. *Ab initio study of iron and iron hydride: I. Cohesion, magnetism and electronic structure of cubic Fe and FeH* / C. Elsasser, J. Zhu, S.G. Loui, M. Fahnle and C.T. Chan // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1998. – V. 10. – P. 5081–5111.

11. Herper, H.C. *Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron* / H.C. Herper, E. Hoffmann and P. Entel // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60, № 6. – P. 3839–3848.

12. Griessen, R. *Heats of solution and lattice-expansion and trapping energies of hydrogen in transition metals* / R. Griessen // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 38. – P. 3690–3698.

Поступила в редакцию 19 февраля 2010 г.