

Е.П. Штапенко, В.О. Заблудовський, Є.О. Воронков, В.В. Дудкіна

## Квантово-механічний підхід до визначення модуля Юнга для металів з кубічною решіткою

*Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна,  
Україна, 49010 Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2*

У статті запропонований квантово-механічний підхід для розрахунку модуля Юнга металів. Модуль Юнга визначається відношенням зміни повної енергії кристалічної решітки в певному кристалографічному напрямку до зміни об'єму в даному кристалографічному напрямку. Енергію кристалічної решітки знаходили в наближенні теорії функціонала густини (ТФГ). Знайдено модулі Юнга в різних кристалографічних напрямках для заліза з об'ємноцентрованою решіткою, нікелю та міді з гранецентрованою кубічною решіткою. Проведено порівняння теоретичних значень модуля Юнга з експериментальними для електроосадження плівок цих металів.

**Ключові слова:** модуль Юнга, квантово-механічний підхід, енергія кристалічної решітки, теорія функціонала густини

*Стаття постуила до редакції 25.05.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

### Вступ

Розвиток фізики міцності і пластичності пов'язано з теоретичним прогнозуванням міцнісних властивостей матеріалу. Теоретичні значення міцнісних властивостей, зокрема модуля пружності, необхідні для вирішення багатьох завдань. Крім того, існуючі методи розрахунку модуля Юнга обмежуються деякими середніми значеннями і не дозволяють визначити модулі Юнга для різних кристалографічних напрямків [hkl].

Міцнісні властивості будь-якого кристалічного матеріалу залежать, в першу чергу, від сил міжмолекулярної або міжатомної взаємодії. У першу чергу, це стосується монокристалічних зразків, в яких руйнування кристала відбувається тільки уздовж певних площин і пов'язані з розривом зв'язків в кристалічній комірці. У той же час, для полікристалічних матеріалів, руйнування може проходити по міжфазним границям.

У даній роботі наводяться теоретичні та експериментальні значення модуля пружності у різних кристалографічних напрямках [hkl] для монокристалів та полікристалів заліза, нікелю та міді, отримані з використанням квантово-механічного підходу.

### I. Методика розрахунку модуля юнга

У всіх відомих методах розрахунку модуля Юнга

основним є визначення сил або енергії зв'язку між найближчими атомами, іонами або молекулами, залежно від типу кристалічної структури. Для металевих матеріалів таким є взаємодія іонів. Так, наприклад, у ряді методик для розрахунку модуля Юнга використовується тільки кулонівська взаємодія [1, 2], яка, на наш погляд, недостатньо повно описує енергію взаємодії в кристалічній решітці. В [3] для визначення модуля пружності матеріалу з кристалічною структурою використовується сума теплоти плавлення і теплоти пароутворення, тобто енергія сублімації. У ряді робіт для знаходження енергії використовується квантово-механічний підхід. Так, наприклад, в роботі [4] використовувалось наближення Хартрі-Фока, яке в деяких випадках дає хороший результат, однак не враховує ефекти електронної кореляції, а в [5] електронна кореляція враховується функціоналом, що не містить градієнта електронної густини, і, крім того, в розрахунках повних енергій і енергій зв'язку не робиться поправка на кінцевий розмір використовуваного базисного набору, який, у свою чергу, не оптимізований у всьому конфігураційному просторі, а містить різні значення параметрів для різних його областей і пружні константи розраховувалися за емпіричною формулою [6].

У даній роботі модуль Юнга визначали відношенням зміни повної енергії кристалічної решітки ( $DW$ ) до зміни об'єму в даному кристалографічному напрямку ( $DV_{hkl}$ ) [7]:

$$E_{hkl} = \frac{\Delta W}{\Delta V_{hkl}}, \quad \Delta V_{hkl} = V_{hkl} - V_0 = \epsilon V_0 \quad (1)$$

де  $V_{hkl}$  – об'єм деформованої кристалічної решітки,  $V_0$  – початковий об'єм недеформованої решітки,  $\epsilon$  – відносна деформація.

Під зміною повної енергії кристалічної решітки ми розуміємо різницю між повною енергією кристала в недеформованому стані ( $W_0$ ) і повною енергією кристала деформованого в напрямку [hkl] ( $W$ ):

$$\Delta W = W - W_0 \quad (2)$$

Для розрахунку повних енергій кристала в недеформованому стані і деформованому в напрямку [hkl] нами використаний квантово-механічний підхід, заснований на використанні теорії функціонала густини (ТФГ), яка за останні два десятиліття міцно зайняла місце одного з найпопулярніших методів розрахунку електронної структури атомів, молекул, кластерів і твердих тіл. Зростаюча популярність ТФГ обумовлена, насамперед, поєднанням високої

точності, яка часто конкурує з точністю строгих багаточасткових методів врахування електронної кореляції, з досить помірними вимогами до обчислювальних ресурсів, які на сьогоднішній день дозволяють проводити розрахунки великих систем.

При розрахунках  $W$  будувалася кристалічна решітка, яка потім добудовувалася в трьох напрямках, тим самим, створюючи об'ємний кристал з об'ємом  $V_0$ . Моделювання деформації розтягування кристала проводили за різними кристалографічними напрямками, для кожного з яких визначали геометричну конфігурацію з об'ємом  $V_{hkl}$ . За літературними даними [8], пружна деформація в металах не повинна перевищувати десяті частки відсотка. У своїх розрахунках, ми розтягували кристал на 0,1% в одному з кристалографічних напрямків, при цьому інші параметри кристалічної решітки залишалися незмінними.

У теорії функціонала густини повна енергія системи ( $W$ ,  $W_0$ ) визначається наступним чином:

$$W = U - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{заповн}}} \int f_i^*(r) \nabla^2 f_i(r) dr - \sum_K Z_K \int \frac{\rho(r)}{|r - R_K|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] \quad (3)$$

У згорнутому вигляді вираз (3) має вигляд:

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

де  $Z_K$  і  $R_K$  – заряд і просторові координати нерухомого ядра з номером  $K$  відповідно, і електронна густина

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

де  $\phi_i(r)$  – одноелектронна Кон-Шемівська (молекулярна) орбіталь.

У правій частині рівняння (4) перший член  $U$  – потенційна енергія взаємодії ядер, другий –  $T_S$  описує електронну кінетичну енергію, третій  $V_{ne}$  – тяжіння електронів до ядер, четвертий  $J$  – класичний внесок в енергію міжелектронного відштовхування, і останній внесок  $E_{xc}$  – обмінно-кореляційний функціонал, що включає статичну електронну кореляцію. Подальший розвиток ТФГ обумовлено появою узагальненого градієнтного наближення (УГН) [9], в якому обмінно-кореляційний функціонал, крім електронної густини як такої, використовує інформацію про її неоднорідності шляхом включення абсолютного значення градієнта густини:

$$E_{XC}^{UGH} = \int \epsilon_{XC}^{UGH} \left[ \rho_\alpha(r), |\nabla \rho_\alpha(r)|; \rho_\beta(r), |\nabla \rho_\beta(r)| \right] dr, \quad (6)$$

де  $\rho_\alpha$  і  $\rho_\beta$  – густини альфа і бета електронів відповідно.

Гібридні функціонали, що представляють рівняння (6) у вигляді лінійної комбінації обмінного та кореляційного функціоналів з різними ваговими множниками, які визначаються емпірично, забезпечують баланс між усуненням самовзаємодії та врахуванням нединамічної кореляції.

Одним з таких функціоналів є гібридний

функціонал Бейкера-Пердю – BP86, який складається з обмінного слейтерівського функціоналу Бейкера – В [9], що включає градієнт густини, і кореляційного функціоналу Пердю-Р86 [10]. Вибір даного функціоналу обумовлений наявністю обмеженого числа емпіричних параметрів і використовується для врахування різних видів електронної кореляції в розрахунках металевих комплексів.

Всі розрахунки проводилися за допомогою пакету програм GAUSSIAN 03 [11] в валентно-розщепленому базисі гаусових контрагованих атомних орбіталей 6-31g(d) з додаванням поляризаційних d-орбіталей для правильного опису симетрії електронних рівнів металів. Крім того, в процесі обчислень повних електронних енергій кристала і його фрагментів проводилося врахування поправки до енергії, обумовленої неповнотою кінцевого базисного набору атомних орбіталей. Температура при розрахунках вибиралася 295 К.

## II. Експеримент

Для визначення модуля Юнга використовували плівки заліза, нікелю та міді, отримані електроосадженням. Осадження проводили уніполярним, біполярним та програмним імпульсним струмом, а також, для порівняння, на постійному струмі. Електроліз здійснювали з розчинів електролітів наступних складів, в г/л: мідь –  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – 250;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75; нікель –  $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 300 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л; залізо –  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 410 ÷ 450,  $\text{NaBr}$ –0,5 ÷ 1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –

Таблиця 1

Тонка структура і енергія кристалічних решіток для напрямків [100], [110] для нікелю, міді, і заліза

| Метал | Тип решітки                                 | a, нм  | $\rho, \text{см}^{-2}$ | $W_{\text{повн}}, 10^{-19} \text{Дж}$ | [100]                                |   | [110]                                |   |
|-------|---|--------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
|       |   |        |                        |                                       | $W_{\text{hkl}}, 10^{-19} \text{Дж}$ | $\Delta W_{\text{hkl}}, 10^{-19} \text{Дж}$ | $W_{\text{hkl}}, 10^{-19} \text{Дж}$ | $\Delta W_{\text{hkl}}, 10^{-19} \text{Дж}$ |
| Ni    | монокристал                                 | 0,3524 | ---                    | -21116,57541                          | -21116,494448                        | 0,080962                                    | -21116,48278                         | 0,09263                                     |
|       | Постійний струм                             | 0,3520 | $2 \times 10^{11}$     | -21115,16952                          | -21115,097121                        | 0,072399                                    | -21115,08636                         | 0,08316                                     |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=10 \text{Гц}, Q=64$ | 0,3516 | $10^{12}$              | -21115,78923                          | -21115,713165                        | 0,076065                                    | -21115,70083                         | 0,0884                                      |
| Cu    | монокристал                                 | 0,3615 | ---                    | -22967,14687                          | -22967,10199048                      | 0,044879                                    | -22967,08952                         | 0,05735                                     |
|       | Постійний струм                             | 0,3613 | $3 \times 10^9$        | -22966,85634                          | -22966,818609                        | 0,037731                                    | -22966,80731                         | 0,04903                                     |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=50 \text{Гц}, Q=32$ | 0,3611 | $7 \times 10^{10}$     | -22966,25438                          | -22966,214829                        | 0,039551                                    | -22966,19845                         | 0,05593                                     |
| Fe    | монокристалл                                | 0,2866 | ---                    | -11373,02347                          | -11372,98109584                      | 0,0423742                                   | -11372,9742                          | 0,04927                                     |
|       | Постійний струм                             | 0,2864 | $8 \times 10^{10}$     | -11372,53624                          | -11372,498418                        | 0,037822                                    | -11372,49175                         | 0,04449                                     |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=30 \text{Гц}, Q=16$ | 0,2861 | $7 \times 10^{11}$     | -11372,43627                          | -11372,3969274                       | 0,0393426                                   | -11372,39058                         | 0,04569                                     |

Таблиця 2

Теоретичні та експериментальні значення модуля Юнга для монокристалів та полікристалів нікелю, міді, і заліза для напрямків [100], [110].

| Метал | a, нм                                       | $\rho, \text{см}^{-2}$ | $V_0, 10^{-30} \text{М}^3$ | [100]                                 |  |                              | [110]                                 |  |                              | $E_{\text{експ}}, \text{ГПа}$ |     |
|-------|---|------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------|-------------------------------|-----|
|       |   |                        |                            | $V_{\text{hkl}}, 10^{-30} \text{М}^3$ | $\Delta V_{\text{hkl}}, 10^{-30} \text{М}^3$ | $E_{\text{hkl}}, \text{ГПа}$ | $V_{\text{hkl}}, 10^{-30} \text{М}^3$ | $\Delta V_{\text{hkl}}, 10^{-30} \text{М}^3$ | $E_{\text{hkl}}, \text{ГПа}$ |                               |     |
| Ni    | монокристал                                 | 0,3524                 | ---                        | 43,7631                               | 43,8069                                      | 0,0438                       | 185                                   | 43,807                                       | 0,0439                       | 211                           | --- |
|       | Постійний струм                             | 0,3520                 | $2 \times 10^{11}$         | 43,614                                | 43,6576                                      | 0,0436                       | 166                                   | 43,658                                       | 0,044                        | 189                           | 172 |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=10 \text{Гц}, Q=64$ | 0,3516                 | $10^{12}$                  | 43,4657                               | 43,5092                                      | 0,0434                       | 175                                   | 43,5099                                      | 0,0442                       | 200                           | 189 |
| Cu    | монокристал                                 | 0,3615                 | ---                        | 47,2416                               | 47,2888                                      | 0,0472                       | 95                                    | 47,289                                       | 0,0474                       | 121                           | --- |
|       | Постійний струм                             | 0,3613                 | $3 \times 10^9$            | 47,1633                               | 47,2105                                      | 0,0471                       | 80                                    | 47,21  | 0,0467                       | 105                           | 82  |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=50 \text{Гц}, Q=32$ | 0,3611                 | $7 \times 10^{10}$         | 47,085                                | 47,1321                                      | 0,0471                       | 84                                    | 47,132                                       | 0,047                        | 119                           | 92  |
| Fe    | монокристал                                 | 0,2866                 | ---                        | 23,5412                               | 23,5647                                      | 0,0235                       | 180                                   | 23,565                                       | 0,0238                       | 207                           | --- |
|       | Постійний струм                             | 0,2864                 | $8 \times 10^{10}$         | 23,4919                               | 23,5154                                      | 0,0235                       | 161                                   | 23,516                                       | 0,02405                      | 185                           | 175 |
|       | Імпульсний струм:<br>$f=30 \text{Гц}, Q=16$ | 0,2861                 | $7 \times 10^{11}$         | 23,4182                               | 23,4416                                      | 0,0234                       | 168                                   | 23,442                                       | 0,0238                       | 192                           | 182 |

1,2 ÷ 1,9 і HCl до pH 0,8 ÷ 1,4. Температура розчинів електролітів підтримувалася постійною і рівною 295 К. Частота проходження імпульсів струму ( $f$ ) змінювалася від 30 до 1000 Гц. Шпаруватості імпульсів струму ( $Q$  - відношення періоду до тривалості імпульсу) змінювалася від 2 до 32. Середня густина імпульсного струму ( $j_{\text{ср}}$ ) залишалася незмінною рівної 100 А/м<sup>2</sup>. В якості анодів при електроосадженні використовували пластини з чистих металів. Це дозволяло підтримувати постійної концентрації іонів металу, що позитивно впливало на повторюваність дослідів.

Для дослідження тонкої структури металевих плівок використовували рентгенівське обладнання - дифрактометр ДРОН-2.0 із застосуванням сцинтиляційної реєстрації. Період кристалічної решітки визначали по видимому максимуму дифракційної лінії з урахуванням її ширини і поправки на геометрію зйомки [12]. Точність періоду решітки становила 0,0001 нм. Припускаючи, що дислокації в електролітичних металевих плівках, розташовані в основному по межах блоків, густину дислокацій ( $\rho$ ) металевих плівок після осадження оцінювалася по істинному фізичному уширенню дифракційної лінії [13].

В якості підкладки був обраний тантал, з яким вищевказані метали мають дуже низьку адгезійну міцність. Металеві плівки отримували товщиною 20 - 50 мкм, механічно відділялися від танталової підкладки й готувалися для вимірювання пружних властивостей. Експериментальні значення модуля Юнга ( $E_{\text{експ}}$ ) визначали на розривній машині ПП 5158-1,0, межа точності вимірювання  $\pm 2\%$ .

### III. Результати та обговорення

Експериментальні значення модуля Юнга полікристалічних матеріалів, які отримані у випробуваннях на розрив, менше теоретичних. Тому для розрахунку за формулою (1) теоретичного значення модуля Юнга реальних кристалічних матеріалів, необхідно було на початку змодельовати кристалічну структуру, наближену до реальної. Для цього отримані плівки досліджувалися на тонку

структуру і моделювалася кристалічна решітка з урахуванням даних періоду кристалічної решітки. При використанні формули (1), значення модуля Юнга виходили в певних кристалографічних напрямках [hkl].

У таблиці 1 наведені значення повних енергій кристалічних решіток в недеформованому ( $W_0$ ) і деформованому стані ( $W$ ), розрахованих за формулою (3), для монокристалів та полікристалів нікелю та міді з ГЦК решітками, і заліза з ОЦК решітками в напрямку [100], [110].

У таблиці 2 наведені значення модуля Юнга, розраховані за формулою (1) для монокристалів та полікристалів ( $E_{hkl}$ ) у напрямку [100], [110], та проведено порівняння з експериментальними даними ( $E_{\text{експ}}$ ) для полікристалічних плівок.

З таблиці 2 видно, що результати розрахунків модуля Юнга з використанням квантово-механічного підходу, задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями. Експеримент і розрахунки показали, що збільшення густини дислокацій призводить до збільшення модуля Юнга, що добре узгоджується з гіпотетичною діаграмою Одінга [14].

### Висновок

Застосування квантово-механічного підходу дозволяє розраховувати механічні властивості для монокристалічних матеріалів, зокрема значення модуля Юнга, у різних кристалографічних напрямках. Крім того, моделюючи реальну структуру кристалів можна розраховувати модулі Юнга для полікристалів.

**Заблудовський В.О** - доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;  
**Штапенко Е.П.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**Воронков Є.О.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;  
**Дудкіна В. В.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

- [1] I.H. Badamshin, Patent 2226266 RF, МПК7 G 01 N 3/00. Вjul. № 9 от 27.03.2004.
- [2] I.H. Badamshin, Patent 2277703 RF, МКИ6 G 01 N 3/00. Вjul. № 16 от 10.01.2006.
- [3] А.М. Poljanskij, V.A. Poljanskij, Patent №2366921 RF, МПК51 G 01 N3/00. Вjul. №7 от 10.09.2009.
- [4] M.A. Shtremel', Prochnost' splavov. Ch.1 (MISiS, Moskva, 1999).
- [5] M.J. Mehl, In Intermetallic compounds: principles and practice, 1, 195 (1994).
- [6] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurement (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [7] Je.F. Shtapenko, E.O. Voronkov, Fizika i ximija obrabotki materialov 1, 61 (2013).
- [8] G. Shul'ce, Metallofizika (Moskva: Mir: 1971) (per. s nem.).
- [9] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 (1988).
- [10] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986).
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks and others Gaussian 03 (Wallingford CT, 2004).
- [12] I.A. Brazgin, V.D. Danilov, L.F. Zezjulina, Zavodskaja laboratorija 9, (1971).

- [13] S.S. Gorelik, Ju.A. Skakov, L.N. Rastorguev, Rentgenograficheskij i jelektronno-opticheskij analiz (MISIS, Moskva, 1994).  
[14] I.A. Oding, Izvestija AN SSSR. OTN, 12, (1948).

E.Ph. Shtapenko, V.A. Zabloudovsky, E.O. Voronkov, V.V. Dudkina

## **Quantum Mechanical Approach to Identify Young's Modulus for Metals With a Cubic Lattice**

*Dnepropetrovsk National University of Railway Transport them. ak. B. Lazarian, Dnepropetrovsk, Ukraine*

This paper proposes a quantum-mechanical approach to calculate the Young's modulus of metals. Young's modulus is determined by the ratio of change in the total energy of the crystal lattice in a particular crystallographic direction of change in the crystallographic direction. The energy of the crystal lattice are in approximation of density functional theory (DFT). Young's moduli are found in different crystallographic directions for iron grille with a body, nickel and copper with a face-centered cubic lattice. A comparison of the theoretical values of Young's modulus with experimental films electrodeposited for these metals.

**Keywords:** Young's modulus, the quantum-mechanical approach, the energy of the crystal lattice, of density functional theory.