

Первопринципное компьютерное моделирование водорода в ОЦК-железе с помощью программного пакета WIEN2k

М.С. Раkitин, А.А. Мирзоев

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

Введение

Численное моделирование физических явлений уже давно стало важной областью исследований. В физике конденсированного состояния особенно точные расчеты электронной структуры кристаллов дают программные пакеты, основанные на теории функционала плотности и методе линейаризованных присоединенных плоских волн. Одним из таких программных пакетов является WIEN2k [1]. Для высокоточного моделирования свойств каких-либо систем необходимо знание оптимальных значений всех параметров, используемых в расчетах. Наиболее значимыми величинами в пакете WIEN2k, как и в ряде других программных реализаций первопринципного моделирования, являются тип обменно-корреляционного потенциала, количество k -точек, определяющее разбиение обратного пространства, энергия обрезания плоских волн, которую определяет величина K_{max} , фигурирующая в произведении $R_{mt} \times K_{max}$. От выбора перечисленных величин зависит точность получаемых результатов, скорость сходимости, длительность расчетов. Для сокращения вычислительного времени необходим выбор оптимальных параметров моделирования, которые можно определить лишь калибровкой программного пакета, т.е. после проведения нескольких серий тестовых расчетов.

В связи с тем, что дальнейшие исследования будут проводиться для ОЦК-железа с малыми примесями водорода ($\sim 2\%$), тестовой структурой была выбрана система Fe_{54}H . Размер такой системы считается достаточным для моделирования малых примесей водорода [2, 3]. В то же время, современные вычислительные комплексы, как СКИФ-Урал [4], позволяют моделировать такие достаточно большие системы в используемом программном пакете.

Целью данного исследования является определение оптимальных параметров моделирования (количества k -точек, величины K_{max}), оценка точности расчетов полной энергии ОЦК-железа с малыми примесями водорода и определение наиболее предпочтительной позиции атома водорода в матрице ОЦК-железа без проведения структурной релаксации.

Методика моделирования

Компьютерное моделирование производилось на высокопроизводительном вычислительном кластере СКИФ-Урал, оснащенный 166 вычислительными узлами с 2 процессорами Intel Xeon E5472 (4 ядра по 3.0 ГГц) и 8 Гб оперативной памяти на каждом узле. Коммуникация между узлами осуществлялась с помощью InfiniBand. Программный пакет первопринципного моделирования WIEN2k был скомпилирован при помощи Intel Fortran Compiler 10.1 и mpif90 из пакета MPICH с использованием LAPACK+BLAS библиотек Intel MKL 10.0. Управление расчетами производилось очередью задач PBS Torque.

Для моделирования использовалась ОЦК-решетка железа. Параметр решетки был выбран равным 5,41 а.е., что соответствует экспериментальному значению для чистого ОЦК-железа. В расчетах использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛПВ), который является полноэлектронным методом теории функционала плотности. Критериями сходимости во всех расчетах были полная энергия и заряд с точностью более 10^{-4} Рб и 10^{-4} е соответственно.

Ранее проведенные тестовые расчеты в пакете WIEN2k показали, что приближение обобщенного градиента плотности является наиболее предпочтительным, дающим

более точные результаты по сравнению с приближением локальной спиновой плотности, поэтому для моделирования был выбран обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE96 [5]. Этот же потенциал использовался в недавних работах по исследованию водорода в железе [2, 3].

Из документации к программному пакету WIEN2k [6] известно, что количество k -точек уменьшается с увеличением размера моделируемой системы. Что касается произведения $R_{mt} \times K_{max}$, оно должно выбираться в пределах от 5 до 10. Для систем, содержащих элементы с короткой связью, такие как водород, $R_{mt} \times K_{max}$ следует выбирать в пределах от 3 до 5. Таким образом, необходимо произвести вариацию перечисленных величин для определения оптимальных параметров моделирования.

Для анализа масштабируемости задачи на основе выбранных приближений были проведены две серии расчетов полной энергии с учетом спиновой поляризации для чистого железа (1 атом Fe в суперячейке) и для железа с внедренным атомом водорода (54 атома Fe и 1 атом H в суперячейке). Величина R_{mt} в произведении $R_{mt} \times K_{max}$ – это наименьший из радиусов МТ-сфер элементов, присутствующих в структуре. Этот радиус определялся автоматически в процессе расчета, в первом случае R_{mt} – это радиус МТ-сферы атома железа, во втором – атома водорода. В первом случае варьировалось количество k -точек, которое последовательно принимало значения $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$, $5 \times 5 \times 5$, $6 \times 6 \times 6$, $8 \times 8 \times 8$, $10 \times 10 \times 10$, 2000, 3000, 4000. Остальные параметры при этом оставались фиксированными, произведение $R_{mt} \times K_{max}$ равнялось 7,0 при $R_{mt} = R_{mt}(\text{Fe}) = 2,33$ а.е. (величина K_{max} принимала значение 2,36). Во втором случае количество k -точек последовательно принимало значения $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$, $5 \times 5 \times 5$, $6 \times 6 \times 6$, $10 \times 10 \times 10$. Атом водорода помещался в октаэдрическую позицию. Остальные параметры при этом оставались фиксированными, произведение $R_{mt} \times K_{max}$ равнялось 7,0 при $R_{mt} = R_{mt}(\text{H}) = 0,94$ а.е. (что соответствует $K_{max} = 7,45$).

Также было проведено численное моделирование для определения оптимального значения K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$) для моделирования Fe_{54}H . Параметр решетки задавался равным 5,405 а.е., что соответствует значению из работы [2]. Радиус МТ-сферы атома водорода принимался равным 0,7 а.е., что примерно соответствует экспериментально наблюдаемому значению. Для выяснения наиболее предпочтительной позиции в ОЦК-решетке железа атом водорода поочередно помещался в октаэдрическую и тетраэдрическую позиции. Переменной величиной было произведение $R_{mt} \times K_{max}$, которое изменялось от 3,0 до 5,0 с шагом 0,5, что соответствовало изменению K_{max} от 4,29 до 7,14. При этом остальные параметры были фиксированными, количество k -точек равнялось 64, радиус МТ-сфер атомов железа был равен 1,75 а.е.

Все расчеты проводились без учета объемных эффектов и минимизации внутренних параметров. Подобному моделированию Fe_{54}H с учетом структурной релаксации будет посвящено отдельное исследование.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчетов полной энергии системы чистого Fe в зависимости от количества k -точек. Ось абсцисс для удобства представлена в виде логарифмической шкалы. Из графика видно, что в интервале от 1 до 216 k -точек наблюдается значительное изменение полной энергии системы. Полная энергия начинает значительно слабее изменяться в интервале, где количество k -точек больше или равно 512 ($8 \times 8 \times 8$). Это изменение имеет порядок величины критерия сходимости, т.е. $\sim 10^{-4}$ Рб. Таким образом, для моделирования ОЦК-решетки из одного атома Fe достаточно установить 512 k -точек для достаточно точного получения полной энергии.

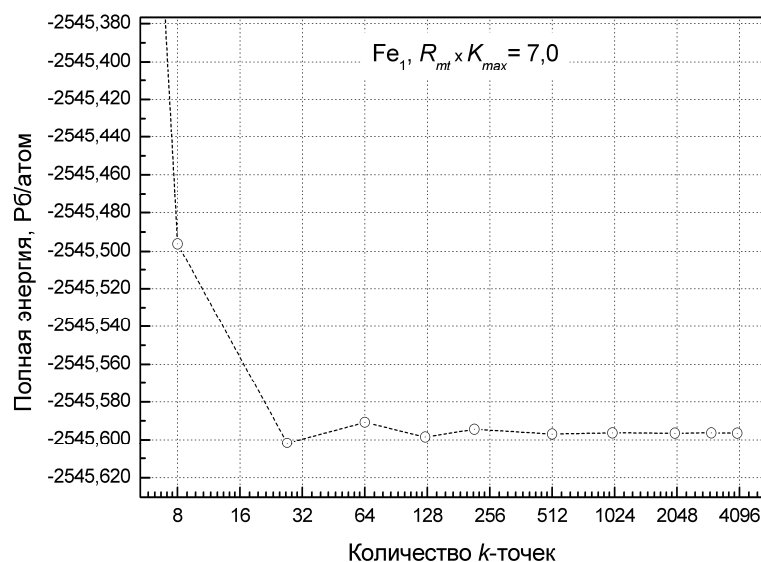


Рисунок 1. Зависимость полной энергии чистого Fe от количества k -точек, $R_{mt} \times K_{max} = 7,0$.

Приведем аналогичные результаты расчетов полной энергии Fe_{54}H (рис. 2). Из графика можно заметить, что сходимость полной энергии наблюдается уже при использовании 27 k -точек. Отклонение полной энергии при увеличении количества k -точек происходит на величину порядка критерия сходимости. Следовательно, нет необходимости использовать слишком большое количество k -точек, что может в значительной степени сократить временные затраты на выполнение вычислений и нагрузку на ресурсы кластера.

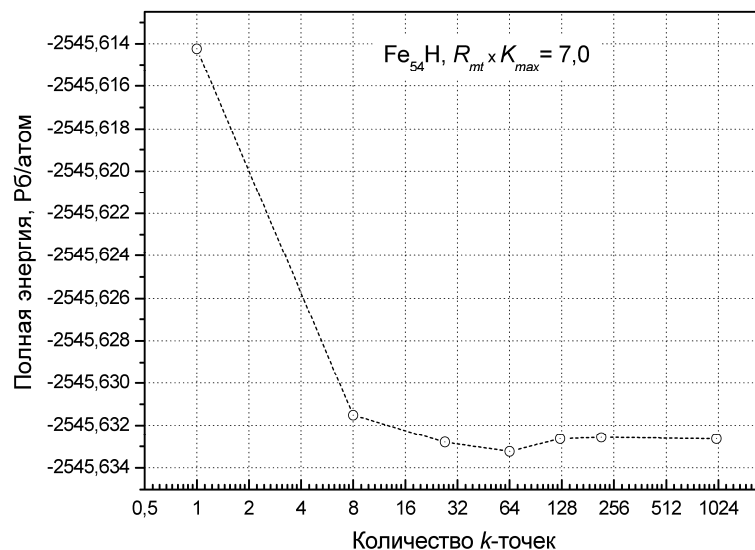


Рисунок 2. Зависимость полной энергии Fe_{54}H от количества k -точек, $R_{mt} \times K_{max} = 7,0$.

Полученные результаты согласуются с ранее опубликованным исследованием зависимости количества k -точек от размера используемой ячейки на основе метода LMTO [7], согласно которому для получения желаемой точности необходимо использовать меньшее количество k -точек с ростом размера элементарной ячейки. Эти выводы сделаны независимо от программной реализации первопринципных методов расчета свойств твердых тел, поэтому являются справедливыми и в настоящем исследовании.

Результаты исследований, направленных на выяснение оптимального значения K_{max} , представлены на рис. 3, на котором отражена зависимость полной энергии железа с малыми примесями водорода ($Fe_{54}H$) от величины K_{max} при фиксированном количестве k -точек, равном 64.

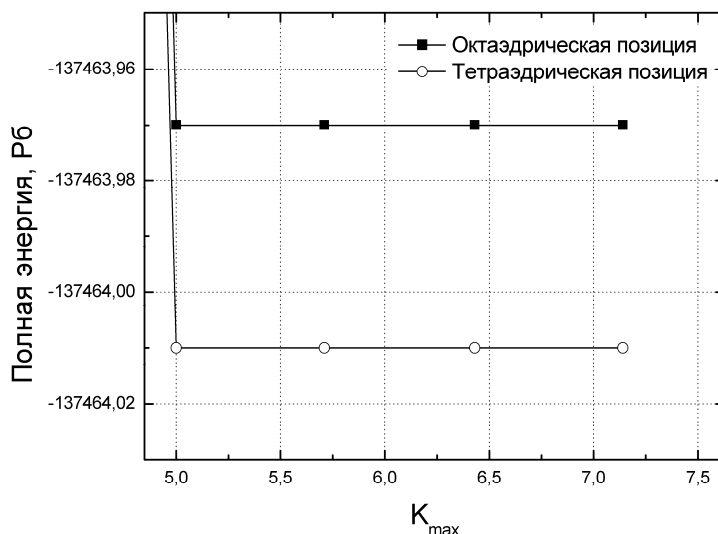


Рис. 3. Зависимость полной энергии $Fe_{54}H$ от K_{max}

Можно заметить, что сходимость наблюдается уже при $K_{max} = 5,0$, что соответствует значению $R_{mt} \times K_{max} = 3,5$. 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 $R_{mt} \times K_{max}$, равное 3,5–4,0. Также из приведенного графика видно, что энергетически наиболее выгодной позицией атома водорода в ОЦК-железе является тетраэдрическая позиция, что соответствует данным из работы [2].

Выводы

В результате проведенного исследования было выяснено, что для моделирования больших систем, таких как $Fe_{54}H$, с помощью программного пакета WIEN2k достаточно использовать разбиение обратного пространства на 27 k -точек. Также было определено оптимальное значение $K_{max} = 5,0$, соответствующее произведению $R_{mt} \times K_{max} = 3,5$. Использование полученных значений в процессе последующих расчетов позволит существенно сократить вычислительное время и нагрузку на ресурсы кластера, сохраняя при этом требуемую точность вычисляемой полной энергии не хуже 0,1 мРб/атом. Было показано, что увеличение размера исследуемой системы позволяет уменьшать количество k -точек. Определена энергетически наиболее выгодная позиция атома водорода в ОЦК-решетке железа – тетраэдрическая пора.

Результаты данной работы могут быть полезными для специалистов, работающих в области численного моделирования металлов и сплавов первопринципными методами на основе теории функционала плотности, и будут широко использоваться в работе научных групп кафедры и университета.

Работа поддержана грантом 2.1.1/1776 целевой программы Минобразования и развития научного потенциала высшей школы.

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. Sanchez, J. Hydrogen in α -iron: Stress and diffusion / J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade, P. L. de Andres // *Phys. Rev. B* – 2008. – V. 78. – P. 014113.
4. Высокопроизводительный вычислительный кластер СКИФ-Урал (http://supercomputer.susu.ru/computers/ckif_ural/).
5. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865.
6. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. User's Guide, September 22, 2009 (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf).
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.