

Ab initio bepaling van elastische eigenschappen van ijzer-nikkellegeringen onder planetaire binnenkerndrukken

Michiel Decock

Promotoren: prof. dr. Stefaan Cottenier, prof. Tim Van Hoolst (Royal Observatory of Belgium (KULeuven))

Begeleiders: prof. dr. ir. An Ghysels, Jan Jaeken

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master of Science in Engineering Physics

Vakgroep Toegepaste Materiaalwetenschappen
Voorzitter: prof. dr. ir. Joris Degrieck
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2014-2015



Woord vooraf

Een thesis schrijven gebeurt met vallen en opstaan. Periodes waarin het onderzoek vlotte werden vaak afgewisseld met minder vruchtbare dagen. Desondanks heeft het aanpakken van een actueel wetenschappelijk probleem mij nuttige kennis en inzichten verworven. Naast de traditionele theoretische belichting van onze opleiding, waarin met een kritische blik ingezoomd werd op goed onderbouwde theorieën, biedt het opstellen van een scriptie de mogelijkheid ook zelf iets bij te dragen aan de hedendaagse wetenschap. Literatuur bestuderen, data genereren en ten slotte verbanden zoeken tussen data en theorie vormen hierbij een essentieel onderdeel.

Bij deze wil ik graag iedereen van het *Center for Molecular Modeling* bedanken voor de rustige en collegiale sfeer waarin ik heb mogen werken. Ik dank in het bijzonder prof. dr. Stefaan Cottenier alsook mijn twee begeleiders, Jan Jaeken en prof. dr. ir. An Ghysels, mij te hebben willen helpen wanneer het nodig was. Ook vermeld ik graag ir. Michael Sluydts en dr. ir. Kurt Lejaeghere voor hun bijdrage.

Speciale dank gaat uit naar de technici van het *Vlaams Supercomputer Centrum*, die het mogelijk maakten mijn berekeningen te laten uitvoeren via de *Stevin Supercomputer Infrastructuur*.

Tot slot gaat er ook enorm veel waardering van mijn kant uit naar mijn ouders, mijn vriendin en mijn vrienden. Dankzij hen heb ik mijn eindwerk de gewenste vorm kunnen geven.

Gent, 10 augustus 2015

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik.

Elk ander gebruik valt onder de bepalingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

The author gives permission to make this master dissertation available for consultation and to copy parts of this master dissertation for personal use.

In the case of any other use, the copyright terms have to be respected, in particular with regard to the obligation to state expressly the source when quoting results from this master dissertation.

Ab initio bepaling van elastische eigenschappen van ijzer-nikkellegeringen onder planetaire binnenkerndrukken

Michiel Decock

Promotoren: prof. dr. Stefaan Cottenier, prof. Tim Van Hoolst (Royal Observatory of Belgium (KULeuven))

Begeleiders: prof. dr. ir. An Ghysels, Jan Jaeken

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van Master of Science in Engineering Physics

Vakgroep Toegepaste Materiaalwetenschappen

Voorzitter: prof. dr. ir. Joris Degrieck

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2014-2015

Samenvatting

De binnenkern van aardachtige planeten is hoofdzakelijk opgebouwd uit kristalstructuren van Fe en Ni. De druk die er heerst is enorm (circa 345 GPa). Het doel van deze masterthesis bestond eruit elastische parameters van ijzer-nikkellegeringen te berekenen via twee verschillende DFT-softwarepakketten. Hierbij werden drie verschillende methodes toegepast: enerzijds het fitten van berekende enthalpieën via WIEN2k aan een polynoom of toestandsvergelijking en anderzijds normale mode-analyse in VASP.

Het berekenen van de enthalpie maakte het mogelijk om aan te tonen welke kristalstructuur van een ijzer-nikkellegering het meest energetisch stabiel is bij een bepaalde druk. Bij stijgende druk kan een materiaal zelfs van kristalstructuur wijzigen. Zonder rekening te houden met mechanische stabiliteit zou men FeNi bij 0 GPa als bcc_{mag} aantreffen, maar bij 345 GPa als fcc. Bovendien toonden de berekeningen aan dat de behandelde materialen bij hoge druk steeds een dichtste bolstapeling aannemen. Hierbij neemt ook het magnetisch moment af tot het volledig nul wordt. Bovenstaande resultaten, die bekomen werden door eenpuntsberekeningen in zowel VASP als WIEN2k, vertoonden verwaarloosbare verschillen.

Uit de polynoomfits volgde dat de Young's modulus en de schuifmodulus een nagenoeg constante verhouding hebben. Daarnaast werden ook waarden voor de bulkmoduli en de Poissonverhoudingen berekend. De eigenschappen van FeNi zijn telkens gesitueerd tussen die van Fe en Ni. Fcc FeNi bij 0 GPa en 50 GPa leverde zelfs quasi gelijke waarden op als een gemiddelde waarde tussen Fe en Ni. Dit geldt echter niet voor Fe_7Ni . Deze legering gedraagt zich als een compleet ander materiaal bij hoge druk waardoor een eenvoudige interpolatie tussen ijzer en nikkel zeker niet mogelijk is. Deze conclusies zijn gebaseerd op de resultaten bekomen via polynoomfits. De ingestelde nauwkeurigheid bij de NMA-berekeningen was te laag, waardoor de bekomen resultaten enkel een schatting van de gegenereerde fout konden leveren.

Trefwoorden: elastische parameters, ijzer-nikkellegeringen, DFT, hoge druk, kristalstructuur

Ab initio determination of elastic properties of iron-nickel alloys at planetary inner core pressures

Michiel Decock

Supervisors and mentors: prof. dr. Stefaan Cottenier, prof. Tim Van Hoolst (Royal Observatory of Belgium (KULeuven)), prof. dr. ir. An Ghysels, Jan Jaeken

Master dissertation submitted to obtain the academic degree of Master of Science in Engineering Physics

Department of Materials Science and Engineering
Head of Department: prof. dr. ir. Joris Degrieck
Faculty of Engineering and Architecture
Academic year 2014-2015

Extended abstract

The most important building blocks of planetary inner cores are iron and nickel atoms. These elements are organized in specific crystal structures. In this master thesis one works with idealized systems; no defects (such as vacant positions in the crystal or the insertion of impurities such as sulfur or oxygen) were considered. The main purpose was to determine elastic properties for iron-nickel alloys under high pressures. Pressures of 0 GPa, 50 GPa and 345 GPa were considered.

The different results were obtained by means of *ab initio* software, which means there is no experimental input and the calculations are based only on theoretical considerations. The physical theory which was used here was the *Density Functional Theory* (or DFT for short). Two different DFT codes were used here: VASP and WIEN2k. To know the properties of the simulated crystal structures only knowledge of the electron densities is required in DFT. As a density only is dependent on three space coordinates, this results in far less computational requirements. If one would work instead with the quantum mechanical wave function, which is dependent on $4N$ coordinates (N is the number of particles), no results would be obtained in an appropriate time frame.

Before the actual results could be generated, some tests on the approach were required. The possibility exists that the choice of the unit cell origin influences the calculated properties. The single point calculations in VASP showed that this was not the case.

Elastic properties can be determined by means of *Normal Mode Analysis* (NMA) (here done in VASP), which could be dependent on the supercell size. It was confirmed that the calculated enthalpies were independent of the supercell size, but no conclusion could be obtained for the elastic properties; the used settings were too inaccurate.

Relaxation of crystal structures requires two kinds of optimization processes. One will optimize the volume of the unit cell, the other will optimize the c/a -ratio. By fitting the enthalpies generated in WIEN2k to an *equation of state*, both the optimal volume at a given c/a and the optimal c/a at a given volume can be found. The results showed that both optimization pro-

cesses are independent, which strongly reduces the computational amounts of work.

The actual results of this master thesis can roughly be divided into two categories: crystal structure optimization and the determination of elastic properties. The optimization processes delivered interesting evolutions with pressure in the energetic stability of crystal structures. Only based on energy, FeNi at 0 GPa for example has the magnetic bcc crystal structure, but an increase in pressure will ultimately lead to a non-magnetic fcc crystal structure. In fact, magnetic dipole moments always disappear at very high pressures. An increase in pressure also results in a close-packed crystal structure. Although fcc and hcp are the only used close-packed structures in this work, there are numerous other possibilities called *stacking fault structures*.

Besides the aforementioned energetic stability, which is a relative characteristic, the mechanical stability of the crystal structures was also determined. This was done by means of polynomial fits on the enthalpies generated by WIEN2k. A mechanically unstable material can't exist in nature and will transform to another material. There is even an evolution with pressure in this kind of stability. For example magnetic bcc iron can exist at low pressures but can't at high pressures.

The second part of the results shows some relations in the elastic properties. Young's modulus and the shear modulus appear to have a nearly constant ratio. Also the bulk moduli and Poisson ratios were calculated. These results were obtained by means of a polynomial fit on enthalpies calculated in WIEN2k. They showed that the properties of iron and nickel are situated around the ones of FeNi. For fcc FeNi at 0 GPa and 50 GPa, the average properties between iron and nickel are even approximately equal to the ones of FeNi. Because FeNi consists of separate iron and nickel layers, the interactions in the layers are similar to the ones of pure iron and nickel. This is not the case for Fe₇Ni. Here, greater deviations are present, so a simple interpolation of the properties of iron and nickel absolutely won't suffice.

Some experimental elastic properties were compared to calculated ones through both polynomial and equation of state fits in WIEN2k. Experimental results appear to be smaller than calculated ones, but it is peculiar that the values through a polynomial fit are closer to the experimental characteristics than the ones obtained by a more accurate EOS-fit.

Finally, rms-values of the ratios of the elastic properties generated by means of NMA and a polynomial fit were calculated. As said, the settings of NMA were too low to obtain accurate results. The moduli resulting from NMA are about 50% smaller than the moduli generated by a polynomial fit. As the pressure increases the rms-value of the bulk moduli decreases even further, so the difference increases. This can be understood based on the amount of k points; the higher the pressure, the smaller the unit cell of a crystal structure, so more k points are needed to obtain an equal accuracy.

Key words: elastic properties, iron-nickel alloys, DFT, high pressure, crystal structure

Inhoudsopgave

Woord vooraf	i
Abstract	ii
Extended Abstract	iii
Lijst van figuren	vii
Lijst van tabellen	ix
Afkortingen en symbolen	x
Eenheden en natuurkundige constanten	xi
1 Inleiding	1
2 Theoretische achtergrond	4
2.1 Dichtheidsfunctionaaltheorie	4
2.1.1 Kwantummechanische golffunctie	4
2.1.2 Born-Oppenheimerbenadering	5
2.1.3 Theorema's van Hohenberg-Kohn	6
2.1.4 Kohn-Shammethode	6
2.1.5 LDA en GGA	8
2.1.6 Basisfuncties	9
2.2 Eenheidscellen	11
2.2.1 Conventionele eenheidscellen	11
2.2.2 Primitieve eenheidscellen	13
2.2.3 Martensietovergangen	13
2.3 Reciproke ruimte	15
2.4 Toestandsvergelijkingen	16
2.5 Normale mode-analyse (NMA)	18
2.6 Elastische eigenschappen	20
2.6.1 Elastische eigenschappen afleiden uit elastische constanten	20
2.6.2 Elastische eigenschappen via normale-mode analyse	23
2.6.3 Elastische eigenschappen via een EOS-fit	23
3 Convergentietesten	25
3.1 Inleidende berekeningen	25
3.2 Het eierdooseffect	27
3.3 Effect van de superceldimensies	28
3.3.1 Enthalpie	28
3.3.2 Elastische constanten	29
3.4 Onafhankelijkheid van volume- en c/a-optimalisatie	30
4 Resultaten	32
4.1 Celoptimalisatie	32
4.1.1 Energetische stabiliteit	32
4.1.2 Martensietovergangen	36
4.1.3 Magnetisch moment	38
4.2 Elastische eigenschappen	41
5 Conclusies	49

6	Vooruitzicht	51
	Bijlagen	52
A	Aangewende DFT-softwarepakketten	52
A.1	VASP	52
A.2	WIEN2k	54
B	Optimale celdimensies en bijhorende enthalpie- en magnetisch momentwaarden	57
B.1	WIEN2k	57
B.2	VASP	59
C	Elastische eigenschappen	61
C.1	WIEN2k (polynoomfit)	61
C.2	WIEN2k (EOS-fit)	63
C.3	VASP (NMA)	63
	Referenties	65

Lijst van figuren

1.1	Verschillende lagen die de Aarde opbouwen	1
1.2	Transversale en longitudinale golven	2
1.3	Verloop van P- en S-golven bij aardbevingen	3
2.1	Ruimtelijke distributie en waarschijnlijkheidsdichtheid van het H-elektron in de grondtoestand en geëxciteerde toestanden	4
2.2	Aaneenschakeling van eenheidscellen voor bcc FeNi	9
2.3	Verloop van een pseudopotential met pseudogolffunctie en de werkelijke potentiaal en golffunctie	10
2.4	Conventionele bcc- en fcc-eenheidscellen	11
2.5	Het verschil in atomaire stapeling tussen fcc en hcp	12
2.6	Primitieve eenheidscellen corresponderend met bcc, fcc en hcp voor een zuivere stof	13
2.7	Verschil tussen diffusieloze en diffusieve transformaties	14
2.8	Fasediagram van zuiver Fe	15
2.9	Martensietovergang van fcc Fe naar bcc Fe via het model van Bain	15
2.10	Eerste Brillouinzone van een fcc-kristalstructuur	16
2.11	Birch-Murnaghanfit voor niet-magnetisch fcc-ijzer bij 0 K en 0 Pa	17
2.12	Systeem van twee gekoppelde oscillatoren	18
2.13	Mnemotechnisch schema voor de Voigtnotatie	21
2.14	Elasticiteitstensor voor bcc_{mag} Fe bij 0 Pa berekend via NMA in VASP	23
2.15	Voorbeeld van Cross-Validation Error en $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 H(\eta)}{\partial^2 \eta}$ in ElaStic	24
3.1	Schets vormingsenthalpie	27
3.2	Eierdooseffect	27
3.3	Relatieve fout op de elastische moduli tussen verschillende supercelgroottes voor niet-magnetisch bcc Ni via NMA	30
3.4	Volume- en c/a-optimalisatie van hcp Fe bij 0 Pa en 0 K	31
4.1	Relatieve enthalpie per atoom voor diverse kristalstructuren van Fe, Ni, FeNi en Fe ₇ Ni bij verschillende drukken	32
4.2	bcc Fe ₇ Ni op basis van de *.cif in WIEN2k	33
4.3	Gemiddelde van de Fe- en Ni-enthalpiewaarden en enthalpiewaarden van FeNi bij stijgende druk	34
4.4	fcc FeNi op basis van de *.cif in WIEN2k	35
4.5	c/a voor diverse kristalstructuren van Fe, Ni, FeNi en Fe ₇ Ni bij verschillende drukken	36
4.6	Enthalpie in functie van de c/a-ratio voor bcc_{mag} Ni	37
4.7	Enthalpieverschil tussen bcc en fcc FeNi	37
4.8	Magnetisch moment μ in functie van de druk	38
4.9	Enthalpieverschil tussen corresponderende magnetische en niet-magnetische kristalstructuren in functie van μ	38
4.10	Magnetisch moment per atoom en corresponderend enthalpieverloop voor Fe bcc_{mag}	39
4.11	Anti-ferromagnetisme voor fcc	40
4.12	Elastische eigenschappen van Fe in functie van de druk	42
4.13	Elastische eigenschappen van Ni in functie van de druk	44
4.14	Verhouding van elastische parameters van Fe en Ni tegenover die van FeNi	45
4.15	Verhouding van elastische parameters van Fe en Ni tegenover die van Fe ₇ Ni	46
4.16	Elastische eigenschappen via polynoomfit, EOS-fit en experimentele data	47
4.17	<i>rms</i> -waarden voor de verhoudingen $\frac{X_{NMA}}{X_{poly}}$ van Fe, waarbij X een elastische eigenschap voorstelt	47

A1	Voorbeeld POSCAR	52
A2	Voorbeeld *.cif	54
A3	Voorbeeld *.struct	55

Lijst van tabellen

2.1	Conversie van Cartesische notatie naar Voigtnotatie	21
2.2	Elastische grootheden voor een isotroop polykristallijn materiaal	22
3.1	Enthalpie per atoom voor verschillende composities en niet-magnetische kristalstructuren van Fe, Ni en Fe ₇ Ni bij een eenvoudige berekening	26
3.2	Enthalpieberekeningen op supercellen van Fe en Ni bij 0 Pa	28
3.3	Enthalpieberekeningen op supercellen van Fe en Ni bij 345 Pa	29
3.4	Elastische eigenschappen voor niet-magnetische kristalstructuren in verschillende supercellen via NMA	29
4.1	Mechanische stabiliteit	41
4.2	Gemiddelde elastische eigenschappen voor Fe	43
4.3	Gemiddelde elastische eigenschappen voor Ni	44
4.4	Gemiddelde elastische eigenschappen voor FeNi	45
4.5	Gemiddelde elastische eigenschappen behorend bij Figuur 4.16	47
A1	Overzicht handmatig ingestelde parameterwaarden in de INCAR	54

Afkortingen en symbolen

DFT	Density Functional Theory
NMA	Normal Mode Analysis
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
PAW	Projector Augmented Wave
EOS	Equation of State
rms	root mean square
Fe	Ijzer
Ni	Nikkel
bcc	Body centered cubic
fcc	Face centered cubic
hcp	Hexagonal close-packed
E	Afhankelijk van de context: energie/modulus van Young
H	Enthalpie
P	Druk
T	Temperatuur
V	Afhankelijk van de context: volume/potentiële energie
S	Entropie
B	Bulkmodulus
G	Schuifmodulus
ν	Poissonverhouding
v_l	Longitudinale geluidssnelheid
v_s	Transversale geluidssnelheid
a.u.	Atomaire eenheid
$C_{ij,mn}$	Elasticiteitstensor
σ_{ij}	Spanningstensor
ϵ_{ij}	Rektensor
\hat{H}	Hamiltoniaanoperator
Ψ	Kwantummechanische golf functie
Φ_i	Radieel Kohn-Shamorbitaal
ρ	Elektronendichtheid
μ	Magnetisch moment
k	Golfgetal
ω	Cirkelfrequentie

Eenheden en natuurkundige constanten

K (Kelvin) is de SI-eenheid voor temperatuur.

Pa (Pascal) is de SI-eenheid voor druk.

T (Tesla) is de SI-eenheid voor magnetische fluxdichtheid.

J (Joule) is de SI-eenheid voor energie.

eV (elektronvolt) is een eenheid van energie. In SI-eenheden bedraagt 1 eV $1.602177 \cdot 10^{-19}$ J.

bar is een eenheid van druk: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Ry (Rydberg) is een eenheid van energie. 1 Ry komt overeen met 13.605693 eV.

Å (Ångström) is een eenheid van lengte. In SI-eenheden bedraagt $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$.

c symboliseert de lichtsnelheid in vacuüm met een waarde van 299 792 458 m/s.

i (imaginaire eenheid), vaak genoteerd als $\sqrt{-1}$.

h (constante van Planck), met een waarde van $6.626070 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

\hbar (gereduceerde constante van Planck): $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

a₀ (Bohrstraal) is de atomaire lengte-eenheid. Ze bedraagt 0.529177 Å .

k_B (Boltzmannconstante) heeft een waarde van $1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

μ_B (Bohrmagneton) is een atomaire eenheid die het magnetisch moment uitdrukt. De waarde bedraagt $5.788382 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$.

N_A (constante van Avogadro) geeft het aantal deeltjes corresponderend met 1 mol. De waarde van N_A bedraagt $6.022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

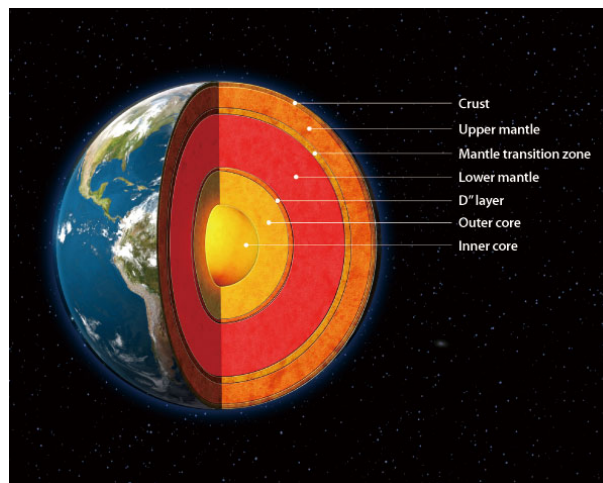
Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is to not stop questioning.

A. Einstein

1 Inleiding

Deze scriptie handelt over eigenschappen van het materiaal waaruit de binnenkern van aardachtige planeten bestaat. Planeten zijn opgebouwd uit verschillende lagen. Zo bestaat de Aarde - van het oppervlak naar de kern toe - uit een aardkorst, vervolgens een buiten- en binnenmantel en tenslotte een buiten- en binnenkern. Tevens bevinden er zich enkele overgangszones tussen bepaalde lagen. Zoals op Figuur 1.1 wordt weergegeven, is er een transitiezone tussen buiten- en binnenmantel alsook een kern-mantelovergangszone (D''-laag).

De aardkorst is een vaste substantie en bestaat voornamelijk uit gesteenten. Het overgrote deel van de mantel bestaat uit vaste silicaten. De buitenmantel kan partieel smelten door het samenspel tussen heersende druk en temperatuur; beide grootheden nemen immers enorm toe naarmate men dichterbij de aardkern komt. Ze is dus plastischer dan de binnenmantel. De buitenkern is opgebouwd uit vloeibaar ijzer (Fe) en nikkel (Ni), maar de mogelijkheid bestaat dat ook andere elementen (zoals zwavel (S) en zuurstof (O)) aanwezig zijn. Ten slotte bestaat de binnenkern tevens uit ijzer en nikkel, maar dan in een vaste toestand. Ook hier zijn er sporen van lichtere elementen die in kleine concentraties voorkomen, maar desondanks zijn ze niet onbelangrijk.



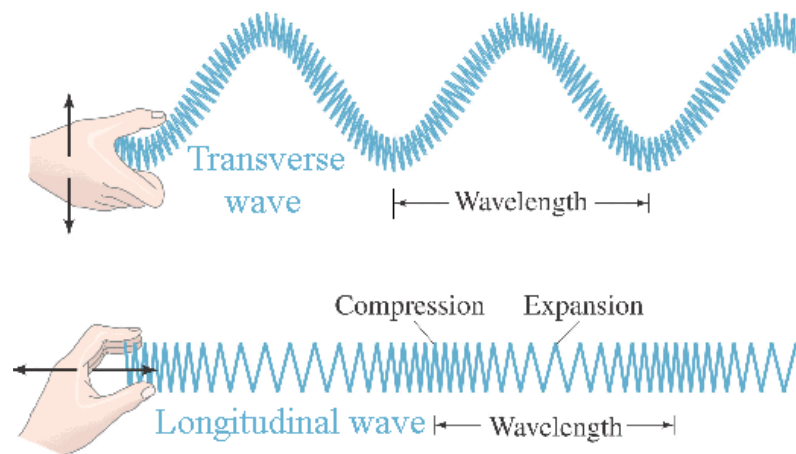
Figuur 1.1: Verschillende lagen die de Aarde opbouwen^[1]

In wat volgt zal de nadruk liggen op het meest centrale gebied, namelijk de vaste binnenkern. Zoals in paragraaf 2.2 beschreven wordt, bestaat een vast materiaal in het ideale geval uit een netjes gestapelde structuur van atomen. In deze thesis zal er met zo'n ideale structuren gewerkt worden. Dit is echter een eerste stap; nadien kan er met defecten (zoals bijvoorbeeld een ontbrekend atoom) gewerkt worden. Deze verstoren namelijk de ideale roosterstructuur. Hier zullen de atomen op verschillende manieren gestapeld worden (zogenaamde kristalstructuren). Er worden enkel structuren bestaande uit zuiver ijzer, zuiver nikkel of ijzer-nikkellegeringen ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$) beschouwd^I.

Experimentele informatie over de binnenkern wordt voornamelijk bekomen via seismologische metingen. Aardbevingen brengen trillingen voort die zich door het inwendige van de Aarde

^I $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ is een beknopte manier om aan te geven met welk percentage x aan ijzeratomen de ijzer-nikkellegering is opgebouwd. In deze scriptie wordt er onder andere gewerkt met Fe_{11}Ni , wat betekent dat per 12 atomen er 11 Fe en één Ni zullen zijn.

bewegen. Een zuivere longitudinale golf trilt in zijn voortplantingsrichting, terwijl een zuivere transversale golf er loodrecht op trilt (Figuur 1.2). In een vaste stof ligt de polarizatie van de golven nooit perfect evenwijdig met of loodrecht op de voortplantingsrichting. Hierdoor zijn de golven nooit perfect longitudinaal of transversaal. In een vaste stof spreekt men van quasi-longitudinale en quasi-transversale golven.



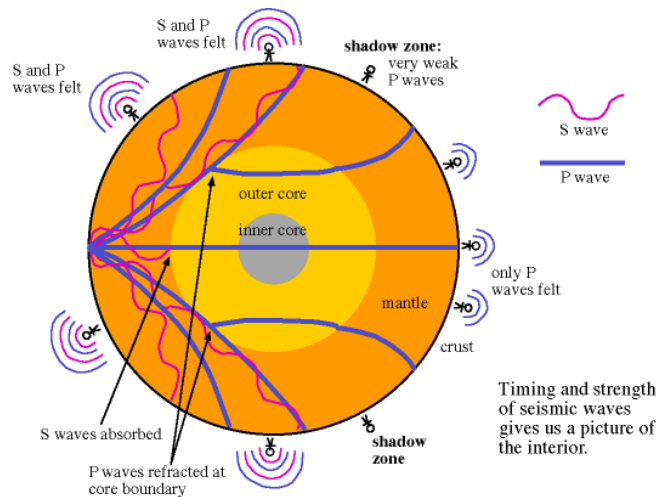
Figuur 1.2: Transversale en longitudinale golven^[2]

In de seismologie werkt men meestal met een andere benaming voor deze golven; men spreekt van primaire (P) en secundaire (S) golven. Hierbij stemmen de quasi-longitudinale golven overeen met P en de quasi-transversale met S. De naamgeving van *primair* en *secundair* berust op de snelheid van de golven; een primaire golf zal zich sneller in het medium voortplanten dan een secundaire golf. Primaire golven kunnen zich trouwens zowel voortplanten doorheen vaste als vloeibare materie, terwijl secundaire golven enkel propageren doorheen een vaste stof. Door dit verschillende gedrag kan men bepalen uit welke aggregatietoestanden de binnenste zones van de Aarde bestaan. Wanneer de trillingen terug aan de oppervlakte komen, zullen sommige gebieden zowel P- als S-golven registreren. Andere plaatsen zullen enkel P-golven waarnemen, wat erop wijst dat er minstens één vloeibare zone in het binnenste van de Aarde moet zijn. Via geometrische beschouwingen kan men nu bepalen waar de verschillende overgangszones zich bevinden (Figuur 1.3). Hier ziet men dat er ook een afbuiging door refractie van de primaire golven kan ontstaan aan de overgangszones.

Naast het lokaliseren van de verschillende aggregatietoestanden is het ook wenselijk fysische eigenschappen (zoals heersende druk, temperatuur, dichtheid,...) van de verschillende zones te kunnen schatten. Aangezien de voortplantingssnelheid van de P- en S-golven afhankelijk is van de dichtheid van het medium, kan men via tijdsmetingen^{II} de inwendige dichtheden bepalen. Door het toepassen van enkele gekende verbanden tussen druk, temperatuur en dichtheid (een toestandsvergelijking^{III}) en het gebruik van natuurkundige modellen (hydrostatisch evenwicht, interne warmte-ontwikkeling,...), kan men de druk en temperatuur schatten. De temperatuur van de binnenkern wordt geschat op zo'n 5000 K à 6500 K en de heersende druk op 330 GPa à 360 GPa. ^[3,4]

^{II}Men berekent namelijk het tijdsverschil tussen het begin van de aardbeving en het tijdstip waarop de golven op een andere plaats terug aan de oppervlakte komen.

^{III}Meer hierover in paragraaf 2.4



Figuur 1.3: Verloop van P- en S-golven bij aardbevingen^[5]

Naast het lokaliseren van de verschillende aggregatietoestanden, is het ook wenselijk fysische eigenschappen (zoals heersende druk, temperatuur, dichtheid,...) van de verschillende zones te kunnen schatten. Aangezien de voortplantingssnelheid van de P- en S-golven afhankelijk is van de dichtheid van het medium, kan men via tijdsmetingen^{IV} de inwendige dichtheden bepalen. Door het toepassen van enkele gekende verbanden tussen druk, temperatuur en dichtheid (een toestandsvergelijking^V) en het gebruik van natuurkundige modellen (hydrostatisch evenwicht, interne warmte-ontwikkeling,...), kan men de druk en temperatuur schatten. De temperatuur van de binnenkern wordt geschat op zo'n 5000 K à 6500 K en de heersende druk op 330 GPa à 360 GPa.^[3,4]

In deze scriptie staat de zogenaamde *ab initio*-aanpak - oftewel *vanuit zuiver fysische principes*-aanpak - centraal. Via softwarepakketten zullen elastische eigenschappen van ijzer-nikkellegeringen (als model voor de binnenkern) worden berekend. Hierbij werd echter telkens bij een temperatuur van 0 K gewerkt^{VI}, maar werden wel gradueel hogere drukken ingevoerd. In wat volgt, wordt eerst wat aandacht besteed aan de theoretische achtergrond van dit werk. Vervolgens komen enkele convergentietesten aan bod. Dit zijn berekeningen die controleren of de aanpak van het probleem optimaal gebeurt. Tot slot komt een bespreking van de gegenereerde data aan elastische eigenschappen.

^{IV}Men berekent namelijk het tijdsverschil tussen het begin van de aardbeving en het tijdstip waarop de golven op een andere plaats terug aan de oppervlakte komen.

^VMeer hierover in paragraaf 2.4

^{VI}Het invoeren van realistische temperaturen zou een andere aanpak vereisen, namelijk het gebruik van roostertrillingen (fononen).

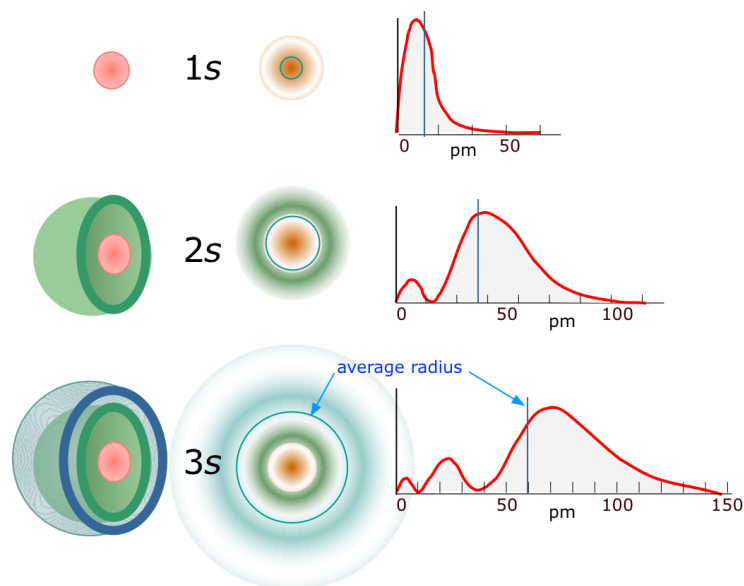
2 Theoretische achtergrond

2.1 Dichtheidsfunctionaaltheorie

In deze scriptie zal het genereren van de data gebeuren via zogenaamde ab initio rekenpakketten. Dit betekent dat de software enkel gebaseerd is op zuiver theoretische beschouwingen en er geen input is van experimentele parameters. De methode die hier gehanteerd wordt is de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Wat DFT precies inhoudt, wordt in deze paragraaf uit de doeken gedaan.

2.1.1 Kwantummechanische golffunctie

Aangezien de berekeningen in deze scriptie toegespitst zijn op verschillende kristalstructuren, dient men een fysische theorie te beschouwen die van toepassing is op deze atomaire schaal. Hiervoor zal men zich wenden tot de kwantummechanica. Het basisconcept van deze theorie is de zogenaamde kwantummechanische golffunctie Ψ van een (set van) deeltje(s). Via dit abstract begrip kan men alle experimentele eigenschappen van deeltjes bekomen (gemiddeld lineair moment, lading, ...). De interpretatie van Ψ (bestaande uit een reëel en complex gedeelte) gebeurt door $|\Psi|^2$ te beschouwen. Deze waarschijnlijkheidsdichtheid is een reëel getal dat de kans uitdrukt waarbij men een bepaalde eigenschap van het systeem kan bekomen. Zo zal bijvoorbeeld het elektron van het waterstofatoom op welbepaalde afstanden van de kern een grotere waarschijnlijkheid tot voorkomen hebben dan op andere posities (Figuur 2.1).



Figuur 2.1: Ruimtelijke distributie en waarschijnlijkheidsdichtheid van het H-elektron in de grondtoestand (1s) en geëxciteerde toestanden (2s en 3s)^[6]

Alle informatie van atomaire en moleculaire systemen zit vervat in deze golffunctie Ψ . Ze speelt een uitermate belangrijke rol in de basisvergelijking van de kwantummechanica, de zogenaamde Schrödingervergelijking. Alle systemen kunnen worden beschreven door de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi \quad (2.1)$$

Zoekt men echter oplossingen waarvoor de golffunctie niet verandert in de tijd (zogenaamde statische systemen), dan wordt de tijdsafhankelijke golfvergelijking algemeen genoteerd als

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Hierbij is \hat{H} de Hamiltoniaanoperator en E de totale energie van het beschouwde systeem, wat hier telkens een (set van) atoomkern(en) met omringende elektronen zal zijn. E kan opgesplitst worden in een kinetische bijdrage T (de atoomkernen en elektronen verplaatsen zich in de ruimte en hebben aldus bewegingsenergie) en een potentiële energie V (veroorzaakt door de onderlinge elektromagnetische krachten tussen de verschillende deeltjes). Geheel analoog kan men kinetische en potentiële operatoren \hat{T} en \hat{V} invoeren die samen de Hamiltoniaanoperator \hat{H} opbouwen. De Schrödingervergelijking (2.2) is een eigenwaardevergelijking. Door \hat{H} te diagonaliseren kan men de gezochte energie-eigenwaarden van het systeem bepalen.

Om enig inzicht te geven in wat volgt, kan de Schrödingervergelijking voor een kristal ook genoteerd worden als

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne})\Psi \quad (2.3)$$

\hat{T}_n en \hat{T}_e zijn de kinetische energie-operatoren voor de kernen, respectievelijk de elektronen. De overige \hat{V} -termen stellen de potentiële energie-operatoren voor: \hat{V}_{nn} omvat de wisselwerking tussen verschillende kernen, \hat{V}_{ee} de interactie tussen de elektronen onderling en \hat{V}_{ne} de wisselwerking tussen kernen en elektronen. Zoals in sectie 2.1.2 zal uitgelegd worden, zal via de Born-Oppenheimerbenadering deze Hamiltoniaan vereenvoudigd worden.

Voor één atoom zal de golffunctie van vier variabelen afhangen: drie ruimtecoördinaten en een spinparameter. Aangezien een macroscopisch stuk materiaal een aantal atomen bevat in de grootteorde van het getal van Avogadro N_A ($6.022 \cdot 10^{23}$), betekent dit dat het aantal variabelen van de golffunctie Ψ ook van deze grootteorde is. Dit is uiteraard een veel te groot aantal om mee te kunnen werken. Om relevante berekeningen te kunnen uitvoeren, is het aldus noodzakelijk benaderingen in te voeren in de exacte Schrödingervergelijking (2.3). Deze benaderingen worden in volgende subsecties uitgediept. Voor meer informatie omtrent kwantummechanica kan de geïnteresseerde lezer zich wenden tot enkele boeken vermeld in de referenties.^[7-9]

2.1.2 Born-Oppenheimerbenadering

Een eerste approximatie van (2.3) wordt gemaakt door de atoomkernen oneindig zwaar te veronderstellen in vergelijking met de omringende elektronen. Dit lijkt aannemelijk, aangezien bijvoorbeeld de meest voorkomende ijzerisotoop ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ 56 nucleonen (26 protonen en 30 neutronen) in de kern bevat. Deze ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ -kern heeft een massa van $51.672 \text{ GeV}/c^2$. De totale massa van de 26 omringende elektronen bedraagt daarentegen slechts $13.286 \text{ MeV}/c^2$. De kernmassa is aldus ongeveer 3889 keer zwaarder dan alle elektronen samen, wat deze benadering van oneindige kernmassa t.o.v. de elektronen rechtvaardigt.

Stelt men nu dat de atoomkern en de elektronen eenzelfde impuls $p = mv$ hebben, waarbij m de massa voorstelt en v de snelheid, dan ziet men dat de snelheid van de atoomkern veel lager ligt dan die van de elektronen. De Born-Oppenheimerbenadering^[10,11] beschrijft het atoom als een zware immobiele atoomkern met de veel lichtere, snelbewegende elektronen eromheen.

Deze benadering resulteert in een ontkoppeling van de golffunctie Ψ in een aan de kern gerelateerde golffunctie Ψ_n en een aan de elektronen gerelateerde golffunctie Ψ_e : $\Psi = \Psi_n \times \Psi_e$. Beide contributies tot de golffunctie kunnen dus als onafhankelijk van elkaar beschouwd worden. Aangezien de atoomkern immobiel verondersteld wordt, zullen enkel de positiecoördinaten van de kern van belang zijn en zullen deze als parameters behandeld worden in de golfvergelijking. De atoomkern genereert via de Coulombinteractie een vaste externe potentiaal die een invloed zal uitoefenen op Ψ_e .

2.1.3 Theorema's van Hohenberg-Kohn

De theorema's van Hohenberg-Kohn zijn van toepassing op elk veelektronsysteem onder invloed van een externe potentiaal, zoals bijvoorbeeld de potentiaal opgewekt door de kernen. Schrijft men de totale elektronische Hamiltoniaan als

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} = \hat{F} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

waarbij \hat{T} de kinetische operator van de elektronen voorstelt, \hat{V}_{ee} de operator voor de interactie tussen de elektronen onderling en \hat{V}_{ext} de externe potentiaaloperator opgewekt door de kernen.

Het eerste theorema van Hohenberg-Kohn stelt nu dat de externe potentiaal $V_{ext}(\mathbf{r})$ een unieke elektronendichtheid $\rho(\mathbf{r})$ bepaalt, waardoor de totale energie een functionaal wordt van $\rho(\mathbf{r})$. Deze energiefunctiaal $E[\rho(\mathbf{r})]$ kan als volgt geschreven worden:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

Aangezien de niet-ontaarde grondtoestandsenergie van een een kwantummechanisch systeem bekomen wordt via

$$E[\Psi_e] = \langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_e \rangle \quad (2.6)$$

en de \hat{F} -operator voor ieder N-elektronsysteem dezelfde is, zal de Hamiltoniaan \hat{H} enkel afhankelijk zijn van het aantal elektronen N en de externe potentiaal $V_{ext}(\mathbf{r})$. Via een reductio ad absurdum kan men aantonen dat er een unieke correspondentie is tussen $V_{ext}(\mathbf{r})$ en de elektronendichtheid $\rho(\mathbf{r})$.^[12] Bovendien kan worden bewezen dat er ook een bijectieve relatie tussen Ψ_e en $\rho(\mathbf{r})$ bestaat.

Samengevat kan men aldus stellen dat zowel de externe potentiaal $V_{ext}(\mathbf{r})$, de golffunctie $\Psi_e(\alpha)$, als de elektronendensiteit $\rho(\mathbf{r})$ dezelfde hoeveelheid informatie bevatten:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) \leftrightarrow \Psi_e(\alpha) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$$

Hierbij stellen α en \mathbf{r} alle kwantummechanische variabelen, respectievelijk de ruimtecoördinaten voor.

Hieruit volgt meteen dat alle observabelen van een systeem dat in de grondtoestand verkeert, zowel kunnen berekend worden via de verwachtingswaarde $\langle \Psi_e | \hat{O} | \Psi_e \rangle$ van de operator \hat{O} als via een functionaal $O[\rho]$ die afhangt van de elektronendensiteit.

Het tweede theorema van Hohenberg-Kohn wordt als volgt geformuleerd: de elektronendichtheid die de grondtoestandsenergie minimaliseert via het variationele principe, is de exacte elektronendichtheid van de grondtoestand. Hier wordt echter niet verder op ingegaan, maar wordt er verwezen naar de literatuur.^[12]

2.1.4 Kohn-Shammethode

Gebaseerd op het voorgaande, weet men nu dat kennis van de golffunctie niet vereist is om eigenschappen van het systeem te bepalen. Louter kennis van de elektronendichtheid volstaat. Hoewel dit een zeer nuttig idee lijkt, kan men zich afvragen hoe dit praktisch gerealiseerd wordt. Hiervoor zal de Kohn-Shammethode^[13] een oplossing bieden.

Het grote voordeel van te kunnen werken met de elektronendichtheid bestaat erin dat men met slechts drie ruimtecoördinaten hoeft te werken. Zoals gezegd bezit de veeldeeltjesgolffunctie

4N variabelen (met N het aantal deeltjes), waardoor de Schrödingervergelijking voor een macroscopisch materiaal onmogelijk opgelost kan worden. De Kohn-Shammethode introduceert het begrip *niet-interagerende pseudodeeltjes*. In plaats van met de verdeling van de echte elektronen te werken, die een invloed op elkaar uitoefenen, zullen niet-fysische deeltjes beschouwd worden die niet met elkaar interageren. De link tussen de elektronen en de pseudodeeltjes vindt men in de dichtheid: de grondtoestandselektronendichtheid ρ is gelijk aan de dichtheid van de pseudodeeltjes. Via zogenaamde Kohn-Shamorbitalen Φ_i^I wordt deze dichtheid als volgt geschreven:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(\mathbf{r})\Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Zoals (2.7) doet vermoeden, splitst de Kohn-Shammethode de originele veeldeeltjesgolff vergelijking op in N ééndeeltjesgolff vergelijkingen. Hoewel er nu dus meer vergelijkingen dienen opgelost te worden, zal elk van deze vergelijkingen slechts betrekking hebben op één deeltje, wat de complexiteit aanzienlijk zal reduceren.

Hoewel een Slaterdeterminant (2.8) zeker geen goede benadering vormt voor de werkelijke golffunctie, zal de ermee gepaard gaande elektronendichtheid wél een goede benadering zijn van de echte dichtheid. Een Slaterdeterminant is een sommatie over verschillende lineaire combinaties van de Kohn-Shamorbitalen (mét spinvariabele), waarbij nog met een normeringsconstante $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ moet rekening gehouden worden:

$$\Psi_S(\alpha_1 \dots \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\alpha_1) & \dots & \Psi_1(\alpha_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\alpha_1) & \dots & \Psi_N(\alpha_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Hierbij stelt α_i beknopt alle variabelen voor. Volgens het uitsluitingsprincipe van Pauli^[14] kunnen geen twee verschillende fermionen (subatomaire deeltjes met halftallige spin) dezelfde vier kwantumgetallen hebben. Dit resulteert in een veeldeeltjesgolffunctie die anti-symmetrisch is bij omwisseling van twee fermionen. Aangezien elektronen spin- $\frac{1}{2}$ -deeltjes zijn, dienen ze hier dus aan te gehoorzamen. De eigenschappen van een determinant indachtig (bij omwisselen van twee rijen of kolommen wordt de determinant vermenigvuldigd met -1), ziet men dat Ψ_S wel degelijk anti-symmetrisch is. Een Slaterdeterminant van de verschillende Kohn-Shamorbitalen is dus zeker fysisch zinvol.

De Kohn-Shammethode zorgt ervoor dat ieder niet-interagerend pseudodeeltje een aparte Hamiltoniaan krijgt. De algemene vorm van deze Kohn-Sham-Hamiltoniaan is

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} \quad (2.9)$$

Hierbij dient enige duiding gegeven te worden: \hat{T} stelt de kinetische energie-operator voor terwijl \hat{V}_{ext} de externe potentiaaloperator ten gevolge van de kernen is. Bemerkt de overeenkomst met de vorm van de totale elektronische Hamiltoniaan in sectie 2.1.3. Aangezien de pseudodeeltjes nu echter niet met elkaar zullen interageren, dienen er correctietermen in de Hamiltoniaan ingevoerd te worden: de Hartree-operator \hat{V}_H en de *exchange-correlation*-operator \hat{V}_{XC} . \hat{V}_H stelt de potentiële energie ten gevolge van de statische distributie van de andere pseudodeeltjes voor. \hat{V}_{XC} bestaat uit twee verschillende contributies: enerzijds zal het uitsluitingsprincipe van Pauli ervoor zorgen dat twee elektronen een extra invloed op elkaar uitoefenen (uitwisselingsgedeelte). Anderzijds zal er nog een verschil zijn tussen de som van hogervermelde kinetische

¹ Φ_i zijn eigenlijk de ruimtelijke delen van de totale Kohn-Shamorbitalen Ψ_i . Laatstgenoemde brengen ook nog de spin in rekening.

en potentiële energieën van de pseudodeeltjes en de interagerende elektronen. Dit verschil zit in het correlatiegedeelte inbegrepen. Aangezien de uitwisselingsenergie veel moeilijker te berekenen valt dan \hat{T} , \hat{V}_{ext} en \hat{V}_H , zal ze benaderd worden. Daarenboven valt de correlatie-energie enkel exact op te lossen via de veeldeeltjesgolffunctie. Hier zal er dus ook een benadering aan te pas komen. Dit is de reden waarom beide contributies van \hat{V}_{XC} in een enkele term vervat zijn.

De Kohn-Shamvergelijkingen zullen opgelost worden via een zelfconsistente oplossingsmethode. Dit houdt in dat men start van een initiële weloverwogen gok van de elektronendichtheid en hier de Kohn-Shamvergelijkingen op loslaat totdat de elektronendichtheid convergeert. Deze iteratieve aanpak is vereist, aangezien men de ware elektronendichtheid dient te bepalen via de Kohn-Shamorbitalen (2.7) die volgen uit de Kohn-Shamvergelijkingen. Maar laatstgenoemde zijn opgebouwd uit ondermeer \hat{V}_H en \hat{V}_{XC} die zélf afhankelijk zijn van de elektronendichtheid.

2.1.5 LDA en GGA

Wegens de complexiteit van het probleem bestaat er geen analytische uitdrukking voor \hat{V}_{XC} en dienen er benaderingen ingevoerd te worden. Zo'n benadering op de uitwisselings-correlatie-energie $E_{XC}[\rho]$ wordt geïntroduceerd via een homogeen elektrongas (ook wel jellium^[15] genoemd). Jellium is een zeer eenvoudig model om de interagerende elektronen in een vaste stof te modelleren. De ionen die vaste plaatsen in de vaste stof innemen, worden gemodelleerd als een homogene positief geladen achtergrond. Via de Coulombinteractie interageert deze achtergrond met de negatief geladen elektronen en wordt er tevens ladingsneutraliteit gegarandeerd. De uitwisselings-correlatie-energie $E_{XC}[\rho]$ is een functionaal die afhangt van de elektronendichtheid ρ . Dit lijkt aannemelijk, aangezien bij een hogere elektronendichtheid de elektronen zich dichter bij elkaar zullen bevinden en aldus $E_{XC}[\rho]$ zullen beïnvloeden.

Het gebruik van jellium heeft het grote voordeel dat $E_{XC}[\rho]$ numeriek te berekenen valt. De *Local Density Approximation* (LDA) zal hier gebruik van maken. Bij LDA deelt men het materiaal op in verschillende kleine gebieden. Elk van deze zones wordt gekenmerkt door een welbepaalde gemiddelde elektronendichtheid. Door elk van deze verschillende gebieden telkens te associëren met een verschillende jellium maar met hetzelfde volume en dezelfde gemiddelde elektronendichtheid als de corresponderende ruimtelijke zones, kan men een benaderde waarde voor $E_{XC}[\rho]$ berekenen:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Hierbij stelt $\rho(\mathbf{r})$ de lokale homogene elektronendichtheid voor en $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ de uitwisselings-correlatie-energie van jellium in het desbetreffende gebied. Door de zones telkens kleiner te maken, bekomt men nauwkeurigere resultaten.

Een andere aanpak kan gebeuren via de zogenaamde *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Hierbij worden correcties ingevoerd op $E_{XC}[\rho]$ die rekening houden met de inhomogeniteit van de elektronenverdeling. Terwijl LDA enkel met lokale homogene elektronendichtheden werkt, worden bij de GGA ook de gradiënten $\nabla\rho$ van de verschillende ρ 's in acht genomen. Deze afgeleiden drukken de variatie van ρ in de ruimte uit. Vandaar wordt GGA ook omschreven als een semi-lokale methode.

Een algemene uitdrukking voor de uitwisselings-correlatie-energie berekend via GGA wordt

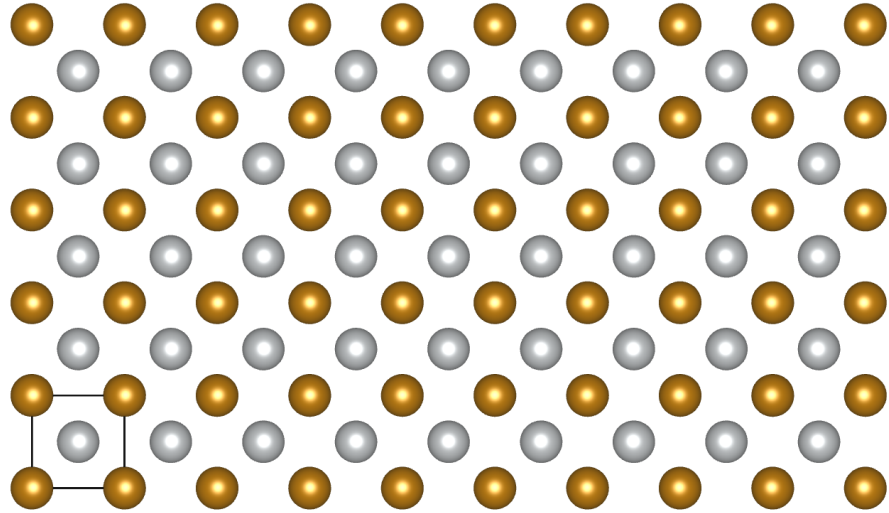
gegeven door^[16]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})F_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

(2.11) komt overeen met (2.10), uitgenomen dat een *enhancement factor* F_{XC} de nodige correcties ten gevolge van de inhomogeniteit van ρ in rekening brengt. Aan F_{XC} kan op verschillende manieren vorm gegeven worden waardoor meerdere varianten van de GGA bestaan.

2.1.6 Basisfuncties

Het is onbegonnen werk om voor een macroscopisch materiaal alle atomen in rekening te brengen. Zoals reeds in de inleiding vermeld werd, wordt een vaste stof opgebouwd uit een rooster van atomen die op een welbepaalde manier geordend zijn. Deze kristalstructuren zullen doorheen het materiaal herhaald worden in eenheidscellen^{II}. Figuur 2.2 illustreert dit voor FeNi in de bcc kristalstructuur waarbij de eenheidscel als een zwart vierkant aangeduid wordt.



Figuur 2.2: Aaneenschakeling van eenheidscellen voor bcc FeNi

Men hoeft de berekeningen dus slechts uit te voeren op één eenheidscel. Dat dit slechts een benadering is van een reëel systeem is evident; defecten zullen niet op een periodieke wijze verdeeld zijn in de bulk. Maar aangezien hier met geïdealiseerde materialen zonder defecten zal gewerkt worden, vormt deze benadering hier geen enkel probleem. De periodiciteit van het rooster impliceert dat de elektronendichtheid ook periodiek zal verlopen.

Om de Kohn-Shamvergelijkingen te kunnen oplossen, worden de Kohn-Shamorbitalen Φ_i ontbonden in een bepaalde set van basisfuncties:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} a_j^i \zeta_j^i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Hierbij stellen de $\zeta_j^i(\mathbf{r})$ de basisfuncties voor behorend bij de orbitaal $\Phi_i(\mathbf{r})$ en zijn de a_j^i de bijhorende coëfficiënten. De som in (2.12) wordt formeel tot op ∞ genomen. In de praktijk zal men echter over een eindig aantal basisfuncties sommeren. Dit doet men door vanaf een

^{II}Sectie 2.2 geeft hier meer uitleg over.

bepaalde index j de som af te breken gebaseerd op een *cut-off energy*. Een hogere *cut-off energy* zal nauwkeurigere resultaten opleveren, maar de rekentijd zal verhoogd worden.

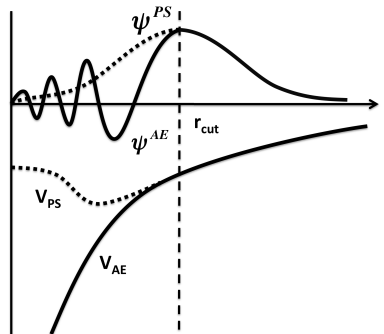
Er bestaat een grote variatie aan basissets, wat nodig is om verschillende systemen te kunnen oplossen. Sommige basissets leveren eerder voor een beperkt aantal systemen nauwkeurige oplossingen, andere zijn dan weer ruimer toepasbaar. De convergentiesnelheid kan ook wezenlijk verschillen. Een kleinere set aan basisfuncties zal resulteren in een kleinere rekentijd.

Aangezien vlakke golven^{III} periodiek zijn, worden ze gebruikt om de basisfuncties van het gebied tussen de kernen voor te stellen. Dichtbij de atoomkernen zal men echter andere basisfuncties moeten gebruiken, daar $\nabla\rho$ hier te groot wordt. Hiervoor bestaan verschillende benaderingen:^[17]

- **Pseudopotentialen**

Deze potentialen zullen het ingewikkelde verloop van de elektrongolffunctie nabij de kern vereenvoudigen. Hierbij wordt tot op een bepaalde afstand van de kern (r_{cut}) de snelvariërende golffunctie benaderd door een minder grillige Ψ^{PS} (Figuur 2.3). Aangezien Ψ gerelateerd is aan de potentiaal V , zorgt een gewijzigde pseudopotentiaal V_{PS} hiervoor.

Vanaf r_{cut} gaan Ψ^{PS} en V_{PS} terug over in hun onbenaderde vormen, rekening houdende met randvoorwaarden op r_{cut} . Binnen r_{cut} worden de aanwezige elektronen en de nucleonen als één geheel beschouwd. Deze kernelektronen worden als *bevroren* bestempeld. Het gebied binnen het boloppervlak met straal r_{cut} wordt de *muffin-tin sphere* genoemd. Vanaf r_{cut} heeft men te maken met de valentie-elektronen.



Figuur 2.3: Verloop van een pseudopotentiaal met pseudogolffunctie (stippellijn) en de werkelijke potentiaal en golffunctie (dikke lijn)^[18]

- **Linearized Augmented Plane Wave (LAPW)**

Bij LAPW wordt het gebied tussen de kernen opnieuw in twee delen ingedeeld. Vanaf straal r_{cut} worden opnieuw gewone vlakke golven gebruikt. Binnen de *muffin-tin sphere* zullen aangepaste vlakke golven aangewend worden die zeer goed convergeren naar de vlug oscillerende orbitalen. Bij de overgang tussen de twee gebieden zal ook hier rekening moeten gehouden worden met randvoorwaarden.

^{III}Een algemene uitdrukking hiervoor wordt gegeven door $U(\mathbf{r}, t) = U_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$, met \mathbf{k} het golfgetal en ω de cirkelfrequentie als parameters. Vlakken golven met een verschillende \mathbf{k} zijn orthogonaal, dus ideaal om onafhankelijke basisfuncties te genereren.

- **Projector Augmented Wave (PAW)**

PAW zal de snel oscillerende orbitalen nabij de kern via een transformatie omzetten naar een minder grillige golffunctie. Aangezien deze transformatie lineair is, maakt men gebruik van projectoren. De orbitalen buiten de *muffin-tin sphere* blijven echter onveranderd na toepassen van deze transformatie.

Hier zal gebruikt gemaakt worden van zowel een LAPW DFT-pakket (WIEN2k) als een PAW DFT-code (VASP), waarover men meer terugvindt in sectie A.

2.2 Eenheidscellen

2.2.1 Conventionele eenheidscellen

Aangezien het onmogelijk is om de berekeningen uit te voeren op een gigantische roosterstructuur, dient men het materiaal op te delen in structurele eenheden. Deze eenheidscellen zijn allen equivalent waardoor het dus mogelijk is om slechts met een gering aantal atomen te rekenen. Eigenschappen die verkregen worden via deze structurele eenheden zullen identiek zijn aan die van de volledige bulk.



Figuur 2.4: Conventionele bcc- en fcc-eenheidscellen

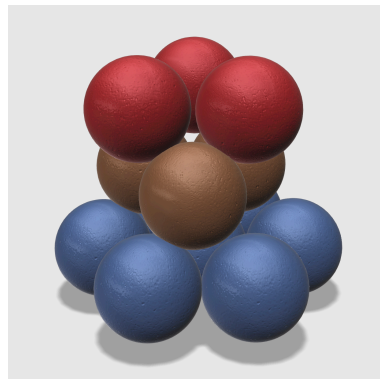
De meest voor de hand liggende kristalstructuren van ijzer en nikkel zijn bcc (*body centered cubic*), fcc (*face centered cubic*) en hcp (*hexagonal close-packed*). De corresponderende conventionele eenheidscellen worden voor fcc en bcc weergegeven in Figuur 2.4. De conventionele eenheidscel van hcp ziet eruit zoals in Figuren 2.5c en 2.5d geïllustreerd wordt. Bcc is, zoals de naam het zegt, een kristalstructuur waarvan de conventionele eenheidscel een kubus vormt met op de acht hoekpunten een atoom en eveneens een atoom in het centrum van de kubus. Hierdoor bevat deze eenheidscel twee volledige atomen. Fcc heeft eveneens acht atomen op de hoekpunten van een kubus, maar bevat geen atoom in het middelpunt. Fcc heeft echter zes extra atomen die zich elk in een middelpunt van een van de zes zijvlakken bevinden. De conventionele eenheidscel bevat aldus vier volledige atomen. Tenslotte is de eenheidscel van hcp opgebouwd uit een hexagonaal grond- en bovenvlak. Op de hoekpunten van deze hexagonalen staat telkens een atoom. Tussen deze twee verschillende lagen atomen bevindt zich nog een derde laag. De drie atomen die hierin vervat zijn, zijn gepositioneerd boven de holtes die de atomen in het ondervlak vormen. Ze vormen een gelijkzijdige driehoek. Aldus bevat de conventionele eenheidscel van hcp 6 volledige atomen. De verhouding tussen de hoogte van zo'n hexagonale cel en een roosterconstante in het grondvlak^{IV} bedraagt in het ideale geval exact $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.6330$.

Hcp en fcc zijn beiden dichtste bolstapelingen. Dit komt erop neer dat de vullingsgraad van deze ordeningen de hoogste is van alle mogelijke kristalstructuren. Een simpele geometrische

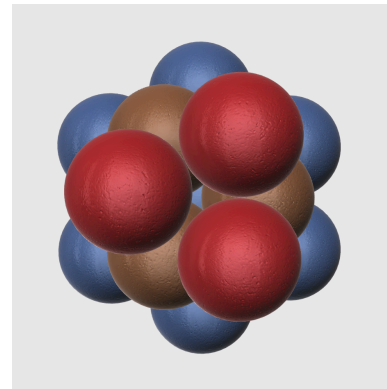
^{IV}Dit wordt ook wel de c/a-verhouding genoemd, waarbij c en a de roosterconstanten loodrecht op, respectievelijk in het grondvlak, voorstellen.

berekening, waarin de dichtsbijzijnde atomen als aan elkaar rakende bollen voorgesteld worden, toont aan dat de vullingsgraad voor fcc en hcp ongeveer 74% bedraagt. Bcc daarentegen vertoont een iets lagere atomaire vullingsgraad van zo'n 68%. Er bestaan trouwens meer dichtgestapelde structuren dan fcc en hcp. Eender welke opeenvolging van dichtgestapelde lagen heeft dezelfde maximale vullingsgraad. Zo'n structuren worden *stacking fault structures* genoemd. Een voorbeeld hiervan is ABACABAC.^[19,20] Dit patroon zal zich net als bij fcc (ABC) en hcp (AB) herhalen doorheen de volledige structuur.

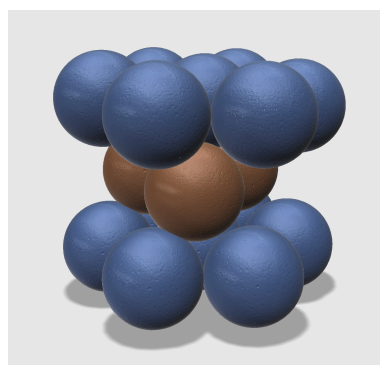
Naast de identieke vullingsgraad vertonen hcp en fcc heel gelijkaardige eigenschappen. Dit komt door de wijze waarop de atomen verdeeld zijn, zodat bij beide kristalstructuren ieder atoom 12 dichtste naburen heeft. Zowel bij fcc als hcp heb je eerst een basislaag waarop dan een tweede laag atomen komt die bovenop de helft van de holtes van de eerste laag ligt. De derde laag wordt opnieuw bekomen door de helft van de holtes van de tweede laag te bedekken, maar hierbij kan men kiezen uit twee opties. Bij hcp ligt elk atoom van de derde laag netjes boven een atoom van de eerste laag, terwijl de andere optie resulteert in een fcc-structuur. Figuur 2.5 is hiervan een voorstelling.



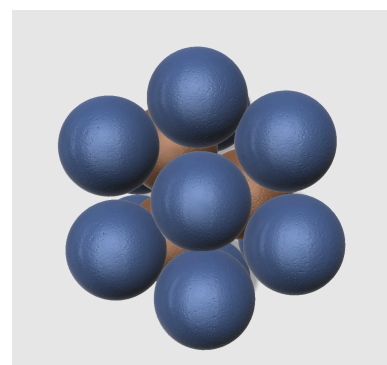
(a) fcc: zijaanzicht



(b) fcc: bovenaanzicht



(c) hcp: zijaanzicht



(d) hcp: bovenaanzicht

Figuur 2.5: Het verschil in atomaire stapeling tussen fcc en hcp

2.2.2 Primitieve eenheidscellen

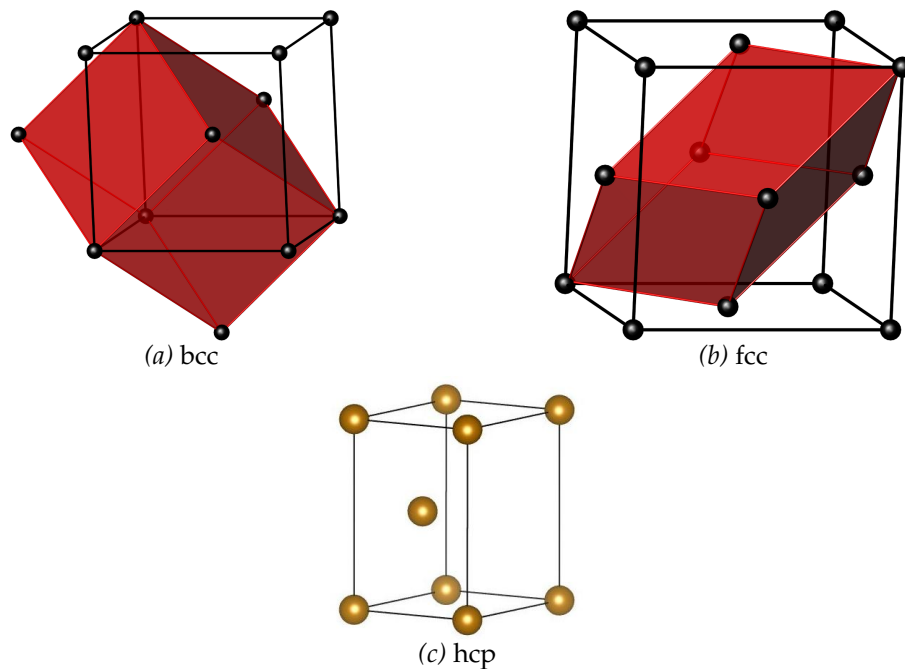
Naast een indeling in conventionele eenheidscellen kan men een kristal ook opbouwen uit primitieve eenheidscellen. Deze eenheidscellen bevatten het minimaal aantal atomen waarmee een kristal kan geconstrueerd worden. Voor zuiver ijzer (en nikkel) in de bcc- en fcc-kristalstructuur is dit één atoom terwijl de hcp-stapeling hier twee atomen per primitieve eenheidscel zal bevatten. Dit minimaal aantal atomen per eenheidscel zal variëren naargelang de samenstelling van het materiaal verandert. Bcc FeNi bezit namelijk twee atomen per primitieve eenheidscel.

De primitieve eenheidscellen corresponderend met bcc, fcc en hcp van een zuivere stof worden afgebeeld in Figuur 2.6. De volledige kristalstructuur kan worden opgebouwd door de primitieve eenheidscel te verplaatsen over een combinatie van drie primitieve translatievector (2.13). Uiteraard kan dit enkel gebeuren over een geheel veelvoud van deze vectoren.

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{u}_1 + n_2 \mathbf{u}_2 + n_3 \mathbf{u}_3 \quad (2.13)$$

Voor bijvoorbeeld een bcc-kristalstructuur liggen deze primitieve translatievector in de $[-1\ 1\ 1]$ -, $[1\ -1\ 1]$ - en $[1\ 1\ -1]$ -richtingen.

Samengevat wordt een kristal opgebouwd uit een discreet aantal punten (het rooster) waarop de verdelingen van de atomen binnen een eenheidscel (de basis) geplaatst worden.

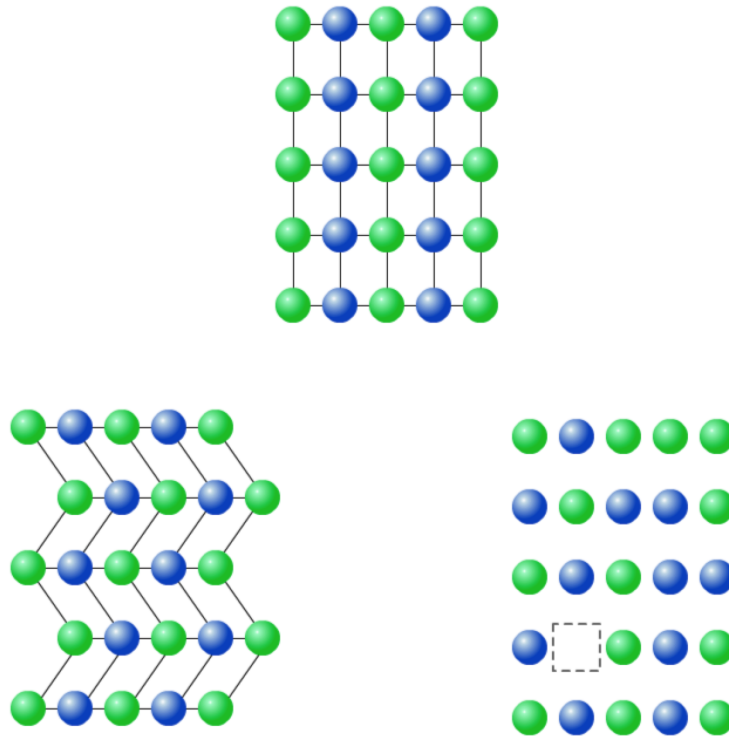


Figuur 2.6: Primitieve eenheidscellen corresponderend met bcc, fcc en hcp voor een zuivere stof

2.2.3 Martensietovergangen

Onder invloed van externe factoren zoals een druk- of temperatuursvariatie kunnen de atomen binnen een roosterstructuur zich verplaatsen. Dit kan gebeuren via diffusie ofwel via een diffusieloze transformatie. Figuur 2.7 schetst beide mechanismen (linksonder: diffusieloos, rechtsonder: diffusie), waarbij bovenaan de originele structuur staat.

Diffusie vereist een vacature^V in het rooster. Een atoom dat grenst aan deze vacature kan door het breken van bindingen met zijn buuratomen migreren naar deze lege plaats en nieuwe bindingen vormen met de daar aangrenzende atomen. Er wordt dus een totaal nieuwe kristalstructuur gevormd mét een compositieverandering. Het breken en vormen van nieuwe bindingen heeft als gevolg dat dit mechanisme vrij traag verloopt in vergelijking met een diffusieloze transformatie. Bij laatstgenoemde mechanisme treedt er een homogene verplaatsing op van vele atomen. Hierbij schuiven aaneengrenzende atoomlagen over elkaar waardoor een nieuwe kristalstructuur bereikt wordt met dezelfde compositie. Aaneengrenzende atomen in verschillende lagen verplaatsen zich slechts over zeer kleine afstanden (gewoonlijk kleiner dan de interatomaire afstanden) waardoor geen bindingen verbroken worden.

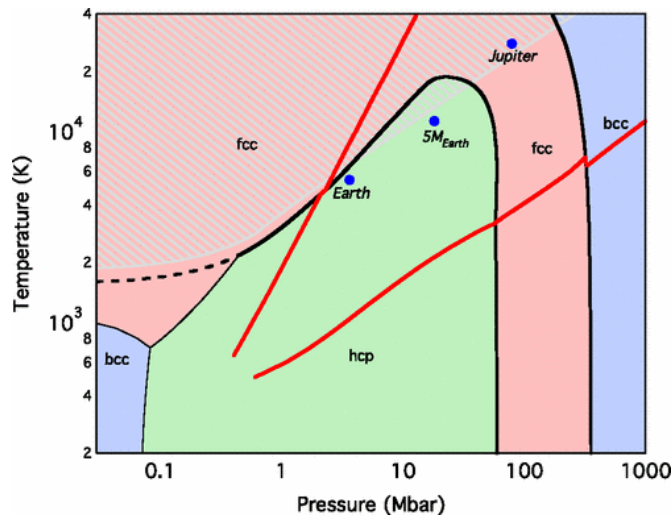


Figuur 2.7: Verschil tussen diffusieloze en diffusieve transformaties^[21]

Een martensietovergang behoort tot de diffusieloze transformaties van kristalstructuren. De naam is afgeleid van de overgang door *quenching*^{VI} van fcc Fe bij hoge temperatuur (austeniet of ook wel γ -Fe genoemd) naar de koelere bcc Fe (martensiet of ook wel α -Fe genoemd). Een voorbeeld van een fasediagram kan men terugvinden in Figuur 2.8. Hoewel de naamgeving berust op een transformatie tussen twee fases van ijzer, treedt deze overgang ook op bij andere legeringen.

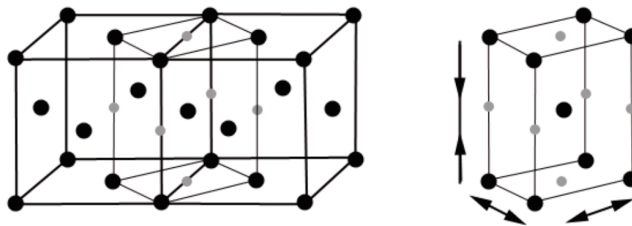
^VEen vacature is een soort onzuiverheid in het kristalrooster waarbij een atoompositie leeg is.

^{VI}Dit is het bijzonder snel koelen van een materiaal.



Figuur 2.8: Fasediagram van zuiver Fe^[22]

Een eenvoudig model om van fcc Fe naar bcc Fe te gaan werd in 1924 door Edgar Bain voorgesteld. Hoewel de werkelijke overgang niet strookt met dit model, biedt deze beschrijving een mooie visualisatie van de transformatie. Links op Figuur 2.9 wordt de initiële fcc-structuur getoond^{VII} waarbij twee eenheidscellen naast elkaar geplaatst worden. Door hierin een balkvormige cel te selecteren heeft men een bct-kristalstructuur^{VIII} afgezonderd. De c/a -verhouding van deze bct is $\sqrt{2} \approx 1.4142$. Door nu deze c/a -verhouding te reduceren naar 1 bekommt men aldus de bcc-kristalstructuur.



Figuur 2.9: Martensietovergang van fcc Fe naar bcc Fe via het model van Bain^[23]

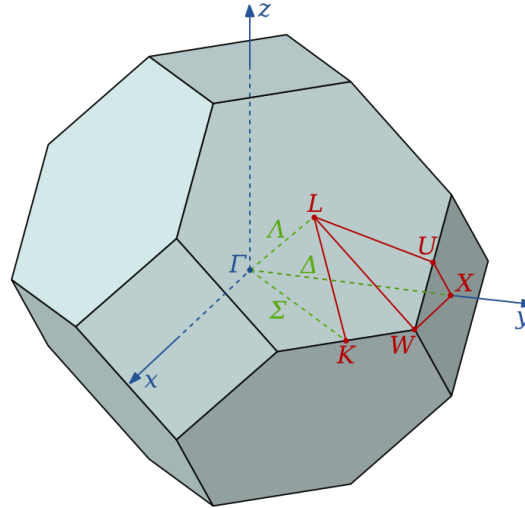
2.3 Reciproke ruimte

Het toepassen van vlakke golven om de basisfuncties bij DFT te genereren biedt grote voordelen bij periodieke structuren. Het golfgetal \mathbf{k} is een belangrijke parameter die een vlakke golf bezit. Hierbij is $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ met λ de golflengte. Wegens de periodieke randvoorwaarden zal een roosterconstante van een eenheidscel steeds een geheel veelvoud van λ zijn.

Via een Fouriertransformatie wordt een vlakke golf die zich oneindig ver uitstrekt in de reële ruimte omgezet naar een punt in de reciproke ruimte. Bijgevolg zal iedere eenheidscel in de reële ruimte dezelfde hoeveelheid informatie bevatten als een eenheidscel in de reciproke ruimte.

^{VII}De lichtgrijze punten stellen interstitiële atomen voor, maar kunnen hier genegeerd worden.

^{VIII}Bct is de tetragonale variant van de kubische bcc.



Figuur 2.10: Eerste Brillouinzone van een fcc-kristalstructuur

Het reciproke rooster zal net als het directe kristalrooster periodiek zijn. Men kan dus net als in (2.13) iedere \mathbf{k} -vector verplaatsen over een translatievector \mathbf{K} zodat een equivalent punt in de reciproke ruimte bereikt wordt. De \mathbf{k} -vectoren met de kleinste lengte die allen inequivalent zijn, liggen in de zogenaamde eerste Brillouinzone. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven in Figuur 2.10 voor een fcc-structuur.

Zoals vermeld in sectie 2.1.6 wordt de oneindige sommatie (2.12) afgebroken bij een bepaalde *cut-off energy*. De lengte k_{\max} van een maximale \mathbf{k} -vector wordt bepaald uit deze *cut-off energy* via

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m_e} \quad (2.14)$$

met m_e de elektronmassa en \hbar de gereduceerde constante van Planck.

Voor een atoom zal men rondom het centrum Γ van de reciproke ruimte een boloppervlak met straal k_{\max} trekken en dit volume discretiseren over verschillende \mathbf{k} -punten. Hoe hoger het aantal \mathbf{k} -punten bij een gegeven E_{cut} , hoe nauwkeuriger de berekeningen.

2.4 Toestandsvergelijkingen

Een toestandsvergelijking geeft het verband weer tussen verschillende fysische eigenschappen van een systeem en dit bij welbepaalde condities. In dit hoofdstuk wordt wat dieper hierop ingegaan.

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.15)$$

Bovenstaande definitie van de bulkmodulus B is een maat voor de weerstand die een materiaal uitoefent tegen uniforme compressie of expansie bij een constante temperatuur T . De bulkmodulus is een elastische eigenschap van een materiaal en zal berekend worden in sectie 4 voor verschillende materialen bij diverse drukken.

$$P(V) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (2.16)$$

Indien men bovenstaande uitdrukking (2.16) voor de druk invoert in vergelijking (2.15) bekomt men volgend verband:

$$B(V) = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2.17)$$

Vergelijking (2.17) levert een handige methode op om de bulkmodulus te bepalen. Kennis van het verloop van de energie bij variërend volume zal hierbij volstaan.

Er zijn verschillende formuleringen voor de volumeafhankelijkheid van de energie in omloop. Indien de volumeverandering van een materiaal eerder gering is (enkele procenten), wordt vaak de parametrisatie van Murnaghan toegepast.^[24] Ze neemt volgende vorm aan:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0 - 1} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.18)$$

Hierbij stellen grootheden met een 0 als subscript de parameters voor in de evenwichtstoestand.

Voor iets grotere volumeveranderingen (maximaal zo'n 10%) wordt gewoonlijk de parametrisatie van Birch-Murnaghan toegepast:^[24]

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2.19)$$

Werkt men echter bij extreem hoge drukken, waardoor het materiaal nog meer zal deformeren, dan wendt men de universele Vinet-exponentiële functie aan:^[25]

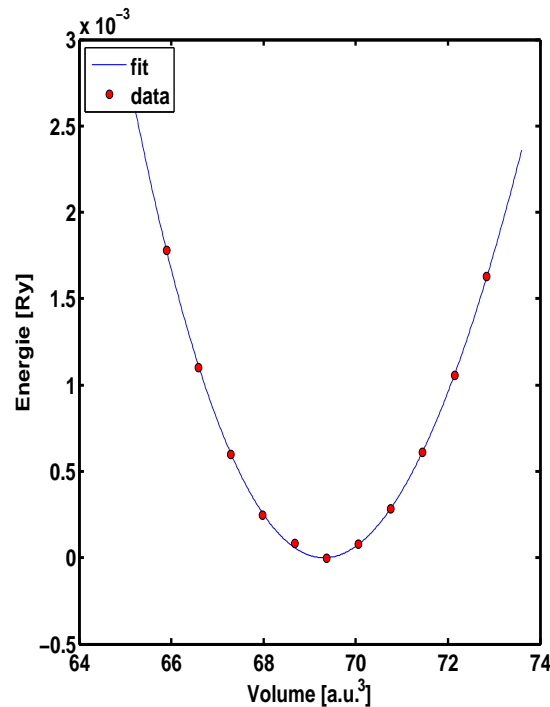
$$E(V) = E_0 + \frac{2B_0 V_0}{(B'_0 - 1)^2} \left\{ \left(2 - \left[5 + 3 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} (B'_0 - 1) - 3B'_0 \right] \exp \left[-\frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right] \right) \right\} \quad (2.20)$$

Afhankelijk van de grootte van de opgelegde deformatie van de vaste stof zal men dus telkens een gepaste toestandsvergelijking toepassen. In deze scriptie zullen geen al te grote volumeveranderingen opgelegd worden (maximaal zo'n 10%) waardoor doorgaans met de Birch-Murnaghantoestandsvergelijking zal gewerkt worden.

In voorgaande parametrisaties werd telkens met een energie E gewerkt. Indien het materiaal onderhevig is aan een uniforme druk p zal er met de enthalpie H gewerkt worden:

$$H = E + pV \quad (2.21)$$

In de toestandsvergelijkingen kan men dan gewoon de energie vervangen door de enthalpie.



Figuur 2.11: Birch-Murnaghanfit voor niet-magnetisch fcc-ijzer bij 0 K en 0 Pa

Een voorbeeld van een Birch-Murnaghanfit wordt gegeven door Figuur 2.11. De rode punten geven de energiewaarden berekend met WIEN2k^{IX} weer. Zoals uit de figuur af te leiden is, beschrijft de Birch-Murnaghanfit zeer goed het verband tussen energie en volume (hier een maximale volumetrische rek van zo'n 5%).

2.5 Normale mode-analyse (NMA)

Indien een atoom uit zijn evenwichtspositie in het rooster gebracht wordt, zal er een terugroepende kracht optreden om het atoom terug naar evenwicht te krijgen. Het verband tussen de kracht F en de afstand van het evenwichtspunt wordt gegeven door de wet van Hooke:

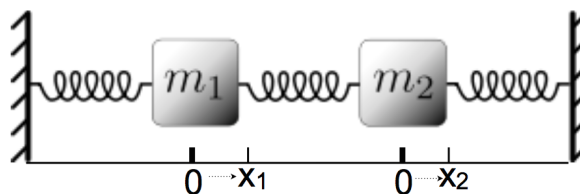
$$F = -k(x - x_0) \quad (2.22)$$

Hierbij stelt k de veerconstante voor. Bovenstaande vergelijking drukt deze wet uit voor een ongekoppeld atoom in de harmonische benadering. Dit komt erop neer dat de afwijking van evenwicht niet te groot mag zijn waardoor de energie E kwadratisch is:

$$\begin{aligned} E &= - \int_{x_0}^{x_1} F dx \\ &= \frac{k}{2} (x_1 - x_0)^2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Let op het minteken bij de integraal; dit komt doordat de kracht F en de verplaatsing dx een tegengestelde zin hebben.

In een kristalrooster zijn er echter ontzettend veel atomen die allen aan hun dichtste naburen gekoppeld zijn^X. Dit zal ervoor zorgen dat de terugroepende kracht op een bepaald atoom afhankelijk zal zijn van al deze dichtste naburen. In Figuur 2.12 wordt een vereenvoudiging van deze situatie voor twee gekoppelde atomen geschetst.



Figuur 2.12: Systeem van twee gekoppelde oscillatoren

De kracht op massa m_1 kent hier twee oorzaken: enerzijds zal de starre linkerwand^{XI} m_1 terug in evenwicht duwen/trekken via de linkerveer. Anderzijds zal massa m_2 , als die zich uit zijn evenwichtspositie bevindt, via de middelste veer een kracht uitoefenen op m_1 . De kracht F_1 op m_1 kan dus genoteerd worden als:

$$F_1 = -k_1(x_1 - x_{0,1}) + k_2[(x_2 - x_{0,2}) - (x_1 - x_{0,1})] \quad (2.24)$$

^{IX}Naast VASP een ander DFT-pakket dat hier gebruikt wordt (zie sectie A.2).

^XIn feite zijn alle atomen aan elkaar gekoppeld, maar de elektromagnetische aantrekkingskracht van de dichtste naburen zal domineren.

^{XI}In een kristalrooster zal deze starre wand echter een mobiel naburig atoom zijn, maar de gedachtegang is analoog.

F_1 kan men ook uitdrukken als de gradiënt van de energie:

$$\begin{aligned} F_1 &= -\nabla_1 E \\ &= -\frac{\partial E}{\partial x_1} \\ &= -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \Delta x_2\right) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Analoog geldt voor F_2 :

$$\begin{aligned} F_2 &= -\nabla_2 E \\ &= -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_2} \Delta x_2\right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

In bovenstaande uitdrukkingen stellen Δx_1 en Δx_2 de verplaatsingen van het corresponderende atoom voor.

Bovenstaand formalisme is uitbreidbaar naar een systeem bestaande uit N atomen:

$$\mathbf{F} = -\bar{\bar{\mathbf{H}}} \cdot \mathbf{x} \quad (2.27)$$

\mathbf{F} en \mathbf{x} zijn hier vectoren met de kracht- en verplaatsingscomponenten. $\bar{\bar{\mathbf{H}}}$ is een tweede-orde tensor^{XII}, meer bepaald de Hessiaan. Zoals uit (2.25) en (2.26) af te leiden valt, zullen de componenten van $\bar{\bar{\mathbf{H}}}$ gegeven worden door

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.28)$$

zodat voor een deeltje i de kracht F_i kan weergegeven worden als

$$\begin{aligned} F_i &= -\sum_{j=1}^N H_{i,j} x_j \\ F_i &= -\sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} x_j \end{aligned} \quad (2.29)$$

Een atoom zal in deze harmonische benadering sinusoidaal rondom zijn evenwichtspositie heen en weer bewegen:

$$x(t) - x_0 = A \sin(\omega t + \phi) \quad (2.30)$$

Dit heeft tot gevolg dat de bewegingsvergelijking (2.29) een eigenwaardevergelijking is:

$$\sum_{j=1}^N H_{i,j} x_j = \lambda_i x_i \quad (2.31)$$

De eigenwaarden λ_i kan men bepalen door het diagonaliseren van $\bar{\bar{\mathbf{H}}}$ of dus door volgend stelsel op te lossen:

$$|\bar{\bar{\mathbf{H}}} - \lambda \bar{\bar{\mathbf{I}}}| = 0 \quad (2.32)$$

^{XII}Tensoren kunnen beschouwd worden als een veralgemening van vectoren en matrices.

waarbij $|M|$ de determinant van matrix M is en $\bar{\mathbb{I}}$ de tweede-orde eenheidstensor. Via (2.22) en (2.31) kan men de zojuist berekende eigenwaarden λ_i relateren aan de veerconstanten k_i :

$$\begin{aligned} F_i &= -k_i x_i \\ &= -\sum_{j=1}^N H_{i,j} x_j \\ &= -\lambda_i x_i \end{aligned} \quad (2.33)$$

zodat dus $\lambda_i = k_i$. Let wel op dat x_i hier de verplaatsing uit evenwicht voorstelt waar dit in (2.22) als $(x - x_0)$ genoteerd werd. Door nu nog het sinusoidale verloop van $x(t)$ (2.30) in de bewegingsvergelijking van Newton ($F=m\ddot{x}$) in te vullen, worden de λ_i in verband gebracht met de eigenfrequenties ω_i waarmee het atoom omheen de evenwichtspositie trilt:

$$\begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= -\omega_i^2 x_i \\ &= -\lambda_i x_i \end{aligned} \quad (2.34)$$

Dit resulteert in $\omega_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{m_i}}$ en is zoals het hoort steeds een reëel getal, aangezien $k_i = \lambda_i$ een positief getal is.

VASP berekent de Hessiaan via de zogenaamde *finite differences*-methode. Hierbij worden de ionen in eindige stappen uit evenwicht verplaatst langs de cartesische assen. VASP reikt hiervoor twee verschillende manieren aan, te specificeren via de IBRION-instelling (zie sectie A.1). Terwijl IBRION=5 geen rekening houdt met de symmetrie van het kristalrooster zal IBRION=6 dit wel doen. Laatstgenoemde werd in deze scriptie toegepast (Tabel A1), zodat veel minder componenten van $\bar{\mathbb{H}}$ moeten berekend worden. De overige componenten worden dan op basis van symmetrie ingevuld.

Zoals in bovenstaande werd uitgelegd, zal het verplaatsen van de ionen uit hun evenwichtstoestand corresponderende krachten opwekken. VASP zal bij iedere verplaatsing de optredende kracht berekenen waardoor de Hessiaan kan bepaald worden. Men kan zich nu de vraag stellen waarom VASP niet gewoon de energie berekent corresponderend met iedere verplaatsing. Dit komt doordat $H_{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$ en er door de tweede-orde afgeleide tweemaal gebruik wordt gemaakt van een eindige stap. Een eindige stap betekent namelijk een lineaire interpolatie waardoor twee lineaire interpolaties ervoor kunnen zorgen dat de fout groot wordt. In de kwantummechanica wordt via het Hellmann-Feynmantheorema bewezen dat $F_i = -\nabla_i E = -\langle \Psi | \nabla \hat{H} | \Psi \rangle$. Aangezien de Hamiltoniaan \hat{H} gekend is, zal zijn afgeleide $\nabla \hat{H}$ dat ook zijn. De verwachtingswaarde $\langle \Psi | \nabla \hat{H} | \Psi \rangle$ zal dus veel betrouwbaarder zijn.

Via NMA kunnen ook elastische constanten berekend worden. De methode die VASP hiervoor aanreikt, wordt in sectie 2.6.2 uit de doeken gedaan.

2.6 Elastische eigenschappen

Dit hoofdstuk behandelt het concept elastische eigenschappen van een materiaal. Vooreerst wordt beknopt uitgelegd hoe men zo'n elastische grootheden kan berekenen via elastische constanten. Daarna komen de verschillende aanpakken via DFT-berekeningen aan bod.

2.6.1 Elastische eigenschappen afleiden uit elastische constanten

Indien men een materiaal onderwerpt aan een bepaalde spanning, zal hierbij het materiaal vervormen. Deze spanning zal dus welbepaalde rekken induceren in het materiaal. Dit verband

tussen beide grootheden wordt gegeven door een vierde-ordetensor $C_{ij,mn}$ die de elasticiteitstensor genoemd wordt. Dit is het 3D-analoon van de wet van Hooke:

$$\sigma_{ij} = C_{ij,mn}\epsilon_{mn} \quad (2.35)$$

Hierbij stellen $\bar{\sigma}$ en $\bar{\epsilon}$ tweede-ordetensoren voor van de spanning, respectievelijk de rek.

Cartesisch	Voigt
xx	1
yy	2
zz	3
yz	4
xz	5
xy	6

Tabel 2.1: Conversie van Cartesische notatie naar Voigtnotatie

Aangezien in de driedimensionale Euclidische ruimte zowel $\bar{\sigma}$ als $\bar{\epsilon}$ 3x3-matrices zijn, heeft $C_{ij,mn}$ 81 componenten. Deze zijn echter niet allen onafhankelijk van elkaar, doordat zowel $\bar{\sigma}$ als $\bar{\epsilon}$ symmetrische matrices zijn met dus maximaal slechts zes onafhankelijke componenten. Dit resulteert dan in maximaal 36 onafhankelijke variabelen voor de elasticiteitstensor. Omwille van symmetrie zal dit aantal echter beperkt blijven tot 21 onafhankelijke variabelen.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^1 & \sigma_{xy}^6 & \sigma_{xz}^5 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy}^2 & \sigma_{yz}^4 \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz}^3 \end{pmatrix}$$

Figuur 2.13: Mnemotechnisch schema voor de Voigtnotatie

Dit reduceren van een 3x3-matrix naar een vector met 6 componenten gebeurt met behulp van de zogenaamde Voigtnotatie. De omzettingen van de indices naar een enkel cijfer worden weergegeven in Tabel 2.1. De volgorde van deze transformatie wordt ook voorgesteld door Figuur 2.13.

Voluit zal vergelijking (2.35) volgende vorm aannemen:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Opdat een materiaal stabiel zou zijn, dient de vrije energie voorgesteld te worden door een positief definitieve kwadratische vorm.^[26] Dit zorgt ervoor dat de eigenwaarden van de elasticiteitstensor allen positief dienen te zijn. Dit heet het stabiliteitscriterium van Born.^[27] Voor een kristal met kubische symmetrie resulteert dit in het volgende stelsel ongelijkheden:

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Een relatie die in deze thesis van groot nut zal zijn, is die tussen de energie per beschouwd volume en de opgelegde rek. De afleiding wordt gedaan voor een rek langs de x-as (2.38), maar kan veralgemeend worden naar drie dimensies (2.39).

$$\begin{aligned}
E &= \int_{x_0}^{x_1} \sigma_1 A dx \\
&= \int_{x_0}^{x_1} C_{11} \epsilon_1 A dx \\
&= \frac{C_{11} A}{x_0} \int_{x_0}^{x_1} (x - x_0) dx \\
&= \frac{C_{11} \epsilon_1^2}{2} V
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Hierbij is A de oppervlakte loodrecht op de x-as en V het volume. Meer algemeen kan bovenstaand verband (2.38) geschreven worden als

$$\frac{E}{V} = \frac{\bar{\epsilon}^T \cdot \bar{C} \cdot \bar{\epsilon}}{2} \tag{2.39}$$

Men kan dus de elasticiteitstensor bepalen door bij iedere opgelegde rek de ermee gepaard gaande energie per volume te berekenen.

Aangezien bcc, fcc en hcp de kristalstructuren zijn waarmee er in deze thesis zal gewerkt worden, wordt hieronder de algemene vorm van hun elasticiteitstensor weergegeven:

$$\begin{pmatrix}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}
\end{pmatrix} \tag{2.40}$$

Voor bcc en fcc dienen aldus 6 verschillende elastische constanten C_{ij} bepaald te worden. Hoewel de elasticiteitstensor van hcp ook de vorm (2.40) aanneemt, dienen hier slechts 5 verschillende C_{ij} 's gezocht te worden; C_{66} is hier gelijk aan $\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$.

symbool	grootheid	eenheid	verband
B	bulkmodulus	Pa	$\frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$
G	schuifmodulus	Pa	$\frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5}$
E	modulus van Young	Pa	$\frac{9BG}{3B+G}$
ν	Poissonverhouding	-	$\frac{3B-2G}{2(3B+G)}$
v_l	longitudinale geluidssnelheid	$\frac{m}{s}$	$\sqrt{\frac{B+\frac{4}{3}G}{\rho}}$
v_s	transversale geluidssnelheid	$\frac{m}{s}$	$\sqrt{\frac{G}{\rho}}$

Tabel 2.2: Elastische grootheden voor een isotroop polykristallijn materiaal

Eens de elastische constanten gekend zijn, kan men hieruit verschillende elastische grootheden bepalen. Voor een kubisch kristal worden deze weergegeven in Tabel 2.2 met hun bijhorende relatie tot C_{ij} ofwel hun onderlinge verband.^[28] Net zoals B de weerstand uitdrukt tegen uniforme compressie/expansie, zullen G en E de weerstand van het materiaal uitdrukken bij een schuiflading, respectievelijk een uniaxiale lading. ν is een parameter die de transversale rek bij een uniaxiale lading uitdrukt.

2.6.2 Elastische eigenschappen via normale-mode analyse

Via NMA-berekeningen in VASP zal getracht worden de elastische constanten en eigenschappen van de beschouwde kristalstructuren te bepalen. Hierbij zal VASP de gerelaxeerde eenheidscel op 6 verschillende manieren vervormen. Aangezien de krachten berekend werden via NMA (en aldus de optredende spanning gekend is) kan men via het verband tussen de opgelegde rek en de geïnduceerde spanning (2.35) de elasticiteitstensor bepalen. Door rekening te houden met de aanwezige symmetrie bekomt men de symmetrische elasticiteitstensor. Figuur 2.14 is een voorbeeld voor bcc_{mag} Fe bij 0 Pa. Hieruit valt op te merken dat de elasticiteitstensor inderdaad de vorm aanneemt zoals in (2.40) aangegeven wordt.

SYMMETRIZED ELASTIC MODULI (kBar)						
Direction	XX	YY	ZZ	XY	YZ	ZX
XX	2964.4761	1468.1280	1475.3159	0.0000	0.0000	0.0000
YY	1468.1280	2964.4761	1475.3159	0.0000	0.0000	0.0000
ZZ	1475.3159	1475.3159	2941.3798	0.0000	0.0000	0.0000
XY	0.0000	0.0000	0.0000	1052.7471	0.0000	0.0000
YZ	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1042.2471	0.0000
ZX	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1042.2552

Figuur 2.14: Elasticiteitstensor voor bcc_{mag} Fe bij 0 Pa berekend via NMA in VASP

De elastische eigenschappen worden verkregen door gebruik te maken van analoge verhoudingen tussen de elastische constanten zoals in Tabel 2.2 weergegeven wordt. Hierbij zullen de parametrisaties van Voigt aangewend worden waarbij een uniforme rek in het materiaal verondersteld wordt:

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]}{9} \\
 G &= \frac{[C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})]}{15} \\
 E &= \frac{9BG}{3B + G} \\
 \nu &= \frac{1.5B - G}{3B + G}
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

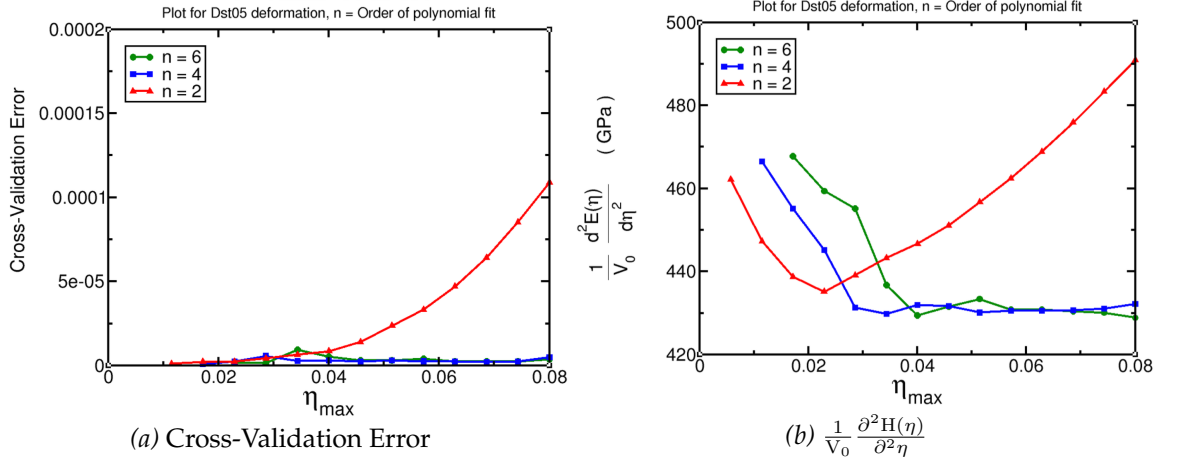
Naast bovenstaande gemiddelden van Voigt bestaan er ook nog van Reuss en Hill. Reuss werkt met de inverse van de elasticiteitstensor^{XIII} waardoor het optreden van een (bijna) singuliere eigenwaarde in $\bar{\bar{C}}$ onzinnige resultaten voor de elastische eigenschappen oplevert. Reuss gaat in tegenstelling tot Voigt van een uniforme spanning uit. Hill neemt het gemiddelde tussen Voigt en Reuss.^[29]

2.6.3 Elastische eigenschappen via een EOS-fit

De beschouwde materialen zullen ook via de WIEN2k-code eerst gerelaxeerd worden. Nadien zullen de elastische eigenschappen bepaald worden. Dit zal gebeuren via een aparte code;

^{XIII}Wordt meestal aangeduid door $\bar{\bar{S}}$ en draagt de naam *compliantietensor*.

ElaStic.^[30] Dit programma zal de eenheidscel op verschillende wijzen incrementeel vervormen. Op de *.struct-bestanden horende bij elke vervorming worden nadien DFT-berekeningen uitgevoerd via WIEN2k zodat de energie gekend is. De enthalpiewaarden worden bekomen door bij deze energieën telkens de bijhorende pV -term op te tellen (zie 2.21). Nadien worden deze enthalpieën geanalyseerd door ElaStic waaruit vervolgens de elastische constanten en eigenschappen volgen. Dit analyseren gebeurt via een polynoomfit waarbij de tweede-orde afgeleiden van de enthalpieën H naar de opgelegde rekken η berekend worden.



Figuur 2.15: Cross-Validation Error en $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 H(\eta)}{\partial^2 \eta}$ voor een welbepaalde vervorming van magnetisch bcc ijzer bij 0 Pa

ElaStic geeft twee verschillende soorten figuren als output (Figuur 2.15). Op de ene staat de *Cross-Validation Error* terwijl de andere hogervermelde $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 H(\eta)}{\partial^2 \eta}$ weergeeft. De *Cross-Validation Error* $\delta_{CV}^{(n)}$ (2.42) is een maat om aan te geven hoeveel de berekende enthalpiewaarden afwijken van de polynomiale fit. Hoe kleiner deze fout, hoe beter.

$$\delta_{CV}^{(n)} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [H_i - p^{(n)}(\eta_i)]^2} \quad (2.42)$$

In (2.42) staat $p^{(n)}$ voor de n -deorde veelterm en N voor het discrete aantal punten waarover de sommatie gemaakt wordt. In deze scriptie werd telkens met een polynoom van de 4-de orde gewerkt.

Op basis van deze figuren dient men een maximale rek η_{max} bij iedere uitgevoerde vervormingsrichting te zoeken die men vervolgens moet ingeven in ElaStic. Hierbij moet men twee zaken indachtig zijn: $\delta_{CV}^{(n)}$ moet zo klein mogelijk zijn én $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 H(\eta)}{\partial^2 \eta}$ dient een plateau te bereiken. Dat plateau is belangrijk omdat de vervorming groot genoeg moet zijn om een betrouwbare fit te doen (goede convergentie in de energie) en klein genoeg zodat anharmonische effecten niet domineren. Op basis van Figuur 2.15 zou men aldus $\eta_{max} \approx 0.29$ bekomen. Voor een achtergrond over ElaStic kan^[31] enige informatie bieden.

3 Convergentietesten

Vooraleer de elastische eigenschappen berekend worden, is het wijselijk eerst enkele convergentietesten uit te voeren. Deze berekeningen zullen nagaan of verschillende aanpakken van eenzelfde probleem al dan niet tot verwaarloosbare verschillen leiden. Het aantal k-punten, de *cut-off energy* en de straal voor de *muffin-tin sphere* werden ingesteld op waarden die al eens eerder getest waren:

- **#k-punten:** 30^3 bij een primitieve eenheidscel bestaande uit één volledig atoom (in WIEN2k). Indien hier N atomen in vervat zitten, werd er geopteerd voor $\frac{30^3}{N}$ k-punten. In VASP werd met 23^3 k-punten gerekend in de plaats van 30^3 (en analoog voor meerdere atomen per primitieve eenheidscel).
- **E_{cut} :** 480 eV in VASP en 10 Ry (≈ 136.0569 eV) in WIEN2k.
- **rmt:** handmatig ingesteld in WIEN2k op $1.7 a_0$ voor zowel Fe als Ni waardoor het product van k_{max} en rmt een waarde van ongeveer 8 oplevert (zoals aangeraden in de WIEN2k-handleiding^[32]).

3.1 Inleidende berekeningen

Eerst werden enkele basisberekeningen met VASP uitgevoerd.^[33–36] De enthalpiewaarden voor verschillende kristalstructuren (fcc, bcc en hcp) van Fe, Ni en Fe₇Ni werden berekend, gebaseerd op een enkele eenheidscel. Aangezien hier gewerkt wordt bij een temperatuur van 0 K en een druk van 0 Pa zal de enthalpie hier gelijk zijn aan de energie.

Hoewel men vertrekt van een goede schatting voor de roosterparameter is de beschouwde structuur daarom nog niet optimaal. Met optimaal wordt hier bedoeld dat de structuur een welbepaald volume aanneemt zodat de enthalpie van het systeem een minimum bereikt¹. Er dient dus eerst een geometrische optimalisatie in VASP doorgevoerd te worden. Hierbij zal VASP het volume van de cel telkens laten variëren (zonder de verhouding tussen de roosterconstanten aan te passen) en de bijhorende enthalpie berekenen. De cel corresponderend met de laagste enthalpie zal als output gegeven worden. Deze wordt vervolgens als input voor een tweede geometrische optimalisatie gebruikt. Dit omdat de fout op het optimale volume nog te groot zal zijn enerzijds doordat de geschatte roosterconstanten te veel kunnen afwijken van het optimale resultaat, maar anderzijds voornamelijk door het Pulay-effect.^[37] Op de uiteindelijke gerelaxeerde structuur wordt tenslotte nog een statische éénpuntsberekening doorgevoerd. De energiewaarden bekomen via zo'n statische berekening zijn nauwkeuriger dan die van een geometrische berekening, omdat er nu slechts één enkel volume beschouwd wordt en omdat het Pulay-effect geringer is. Deze aanpak werd uitgevoerd op Fe, Ni en Fe₇Ni voor niet-magnetische kristalstructuren. De resultaten worden weergegeven in Tabel 3.1.

¹Bij het bepalen van de elastische eigenschappen zal naast een volumeoptimalisatie ook naar een optimale c/a-verhouding gezocht worden.

	Fe	Ni	Fe ₇ Ni
bcc	-7.873	-5.379	-7.623
fcc	-8.195	-5.434	-7.590
hcp	-8.275	-5.406	-7.600

Tabel 3.1: Enthalpie per atoom [eV/atoom] voor de verschillende composities en niet-magnetische kristalstructuren

Vooraleer bovenstaande resultaten te interpreteren, dienen enkele opmerkingen gemaakt te worden. Vooreerst is een energiewaarde altijd gerefereerd ten opzichte van een bepaald niveau. Bovenstaande enthalpiewaarden zijn bijgevolg geen absolute waarden. Het referentieniveau zal bovendien ook verschillen van element tot element waardoor het vergelijken van enthalpieën tussen verschillende elementen of legeringen weinig zin heeft. Wat men daarentegen wel kan doen, is de waarden binnen eenzelfde element of legering vergelijken voor verschillende kristalstructuren^{II}. Hierbij zal de laagste waarde de energetisch meest stabiele structuur aanduiden.

De enthalpiewaarden uit Tabel 3.1 leren ons het volgende bij 0 K en 0 Pa: hcp Fe, fcc Ni en bcc Fe₇Ni zijn de energetisch meest stabiele kristalstructuren voor de desbetreffende legeringen. Hierbij werden enkel de bcc-, fcc- en hcp-configuraties beschouwd^{III}. Er zijn echter nog tal van andere kristalstructuren, maar die werden hier en in het vervolg van deze thesis niet behandeld.

Experimenteel wordt Fe bij 0 K en 0 Pa echter in een bcc-structuur waargenomen. Dit komt doordat ijzer onder deze condities magnetisch is wat hier verwaarloosd werd in de berekeningen. Hoewel fcc hier als stabielste kristalstructuur voor Ni bekomen werd, treft men Ni bij 0 K en 0 Pa in een magnetische fcc-structuur aan. Werd hier echter met magnetische effecten rekening gehouden, dan zou de enthalpie nog lager liggen. In sectie 4 zullen ook magnetische kristalstructuren aan bod komen.

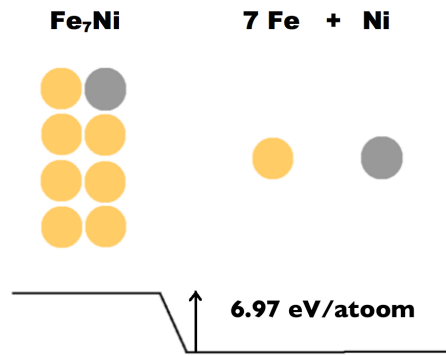
Op basis van deze gegevens kan men nog nagaan of bcc Fe₇Ni wel degelijk gevormd zal worden of dat het eerder in zijn aparte componenten zal uiteenvallen. Hiervoor voert men de vormingsenthalpie H_{mix} in. Deze wordt gedefinieerd als het verschil tussen de enthalpie van de legering en die van de componenten (allen verondersteld in hun stabielste kristalstructuur). Voor Fe₇Ni levert dit volgend verband op

$$H_{\text{mix}} = H_{\text{Fe}_7\text{Ni},\text{bcc}} - (7H_{\text{Fe},\text{hcp}} + H_{\text{Ni},\text{fcc}})$$

De vormingsenthalpie per atoom heeft hier aldus een waarde van 6.967 eV/atoom. Deze positieve waarde duidt erop dat een Fe₇Ni uiteen zal vallen in zijn afzonderlijke componenten (althans gebaseerd op deze eenvoudige berekening). Figuur 3.1 is een schematische voorstelling van de positieve vormingsenthalpie. De enthalpieniveaus worden aangeduid met horizontale zwarte lijnen. Het is duidelijk dat de 7 Fe-atomen en het nikkelatoom samen een lagere enthalpie hebben dan de Fe₇Ni-legering en aldus stabielere zijn.

^{II}Merk op dat verschillende DFT-codes (zoals bijvoorbeeld VASP en WIEN2k) een ander referentieniveau gebruiken, ook voor eenzelfde element.

^{III}Indien de c/a-verhouding verschillend is van 1 voor bcc of fcc heeft men te maken met bct. In het vervolg zal ook bct als bcc genoteerd worden.

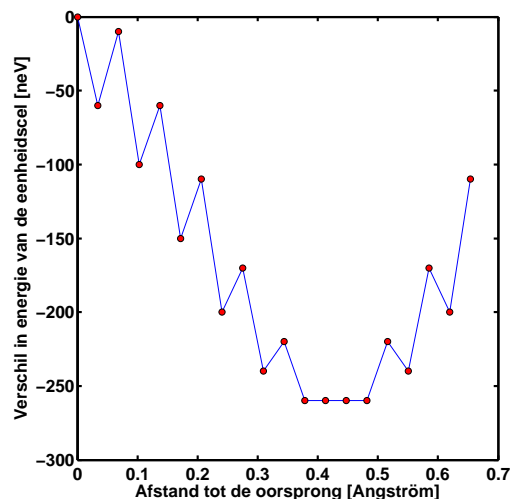


Figuur 3.1: Schets vormingsenthalpie

Bovenstaande definitie voor H_{mix} is onafhankelijk van het enthalpiereferentieniveau. Dit komt doordat hier met cohesie-energieën^{IV} gewerkt wordt. Aangezien hier met hetzelfde DFT-pakket gerekend werd, werkt men hier met hetzelfde referentieniveau. Verschillen in absolute enthalpie zullen aldus corresponderen met verschillen in cohesie-energie.

3.2 Het eierdooseffect

Bij voorgaande berekeningen werden er telkens atomen op de hoekpunten van de kubische eenheidscellen geplaatst. Men kan zich nu de vraag stellen of de keuze van de oorsprong van het assenstelsel enige numerieke invloed heeft op de resultaten. Om dit te onderzoeken via VASP werden de atomen in de eenheidscel gradueel verschoven langs een welbepaalde as. Hiervoor werd de fcc Fe-structuur beschouwd. Figuur 3.2 toont het resultaat voor 20 verschillende translaties van een origineel hoekpuntatoom, waarbij 0 correspondeert met de oorsprong op een hoekpunt.



Figuur 3.2: Eierdooseffect met relatieve energiewaarden

Bovenstaande datapunten zijn energiever verschillen waarbij alle energiewaarden verschoven zijn over de energiewaarde van het atoom in de oorsprong. Men ziet dat er eerst een dalende trend

^{IV}De cohesie-energie is het verschil tussen de energie van de atomen in het kristal en die van dezelfde atomen in vrije toestand.

in de energie plaatsvindt waarna de energie terug stijgt. Het gevormde dal in energie doet wat denken aan een eierdoos, vandaar de naam *eierdooseffect*. Het grootste verschil in energie bedraagt hier zo'n $0.25 \mu\text{eV}$. Aangezien VASP een nauwkeurigheid oplevert van enkele meV is dit energieverval onbeduidend. De keuze van de oorsprong van het assenstelsel zal bijgevolg geen relevante numerieke afwijkingen teweegbrengen.

3.3 Effect van de superceldimensies

In VASP kan men via normale mode-analyse elastische constanten bepalen. Hierbij zal VASP de cel vervormen en de spanningstensor berekenen^V. Stel dat het atoom in de oorsprong (0,0,0) van de eenheidscel verplaatst wordt naar (-0.1,0,0). Gezien het periodieke karakter is dit identiek aan een atoom gespecificeerd op (0.9,0,0). Neemt men daarentegen een aaneenschakeling van twee zo'n eenheidscellen (een supercel) langs de eerste as, dan komt (-0.1,0,0) echter overeen met (1.9,0,0)^{VI}. Men kan zich nu de vraag stellen of dit enig relevant verschil zou opleveren in de berekende enthalpie en elastische constanten van beide systemen. Dit wordt in dit hoofdstuk nagegaan.

3.3.1 Enthalpie

Gaat men eerst na of de enthalpie niet noemenswaardig verschilt in functie van de supercelgrootte. Hierbij werden zoals in vorige sectie eerst de cellen geoptimaliseerd (enkel volume-optimalisatie), waarna de evenwichtsenthalpie berekend werd. Voor zowel Fe als Ni werden de bcc, fcc en hcp-kristalstructuren beschouwd. Alles werd berekend bij 0 K en 0 Pa en met magnetische effecten werd geen rekening gehouden.

Fe	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4	Ni	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4
bcc	-7.873	-7.875	-7.877	-7.873	bcc	-5.379	-5.376	-5.377	-5.379
fcc	-8.195	-8.197	-8.194	-8.193	fcc	-5.434	-5.432	-5.433	-5.435
hcp	-8.275	-8.276	-8.275	-	hcp	-5.406	-5.406	-5.406	-

Tabel 3.2: Enthalpie per atoom [eV/atom] voor de verschillende supercellen en niet-magnetische kristalstructuren van Fe en Ni bij 0 Pa en 0 K

Tabel 3.2 bundelt de resultaten samen. Het valt meteen op dat de verschillen in enthalpie per atoom zeer weinig verschillen tussen de verschillende supercellen. De maximale variatie van 4 meV ligt dicht bij de precisie waarmee VASP kan rekenen waardoor de enthalpieverschillen verwaarloosbaar zijn. De supercelgrootte zal deze resultaten dus niet beïnvloeden.

De berekeningen voor de 4x4x4 hcp-kristalstructuren vergden te veel rekenkracht^{VII}, vandaar het ontbreken van een enthalpiewaarde. Dit lijkt aannemelijk, aangezien de berekeningen hier op 64 keer zoveel atomen moeten uitgevoerd worden.

Gaat men nu na of dat het opleggen van een hoge externe druk bovenstaande conclusies al dan niet wijzigt. De berekeningen werden opnieuw uitgevoerd bij 0 K maar bij een extreem hoge

^VVoor een volledige discussie hierover, zie secties 2.5 en 2.6.2.

^{VI}Hier werd nog steeds de roosterconstante van de eenheidscel genomen, niet van de nieuwe supercel.

^{VII}Hoewel dit zeker niet onmogelijk te berekenen valt. Maar aangezien men de conclusie al kon trekken via de kleinere supercellen was dit niet echt nodig.

druk van 345 GPa. Laat dit net de grootteorde van druk zijn waaraan het binnenkernmateriaal van de Aarde onderhevig is. Tabel 3.3 bevat de bekomen resultaten voor ijzer en nikkel.

Fe	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4	Ni	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4
bcc	9.129	9.125	9.123	9.131	bcc	11.599	11.604	11.602	11.598
fcc	8.584	8.582	8.586	8.587	fcc	11.497	11.501	11.499	11.496
hcp	8.445	8.445	8.448	-	hcp	11.557	11.556	11.556	-

Tabel 3.3: Enthalpie per atoom [eV/atoom] voor de verschillende supercellen en niet-magnetische kristalstructuren van Fe en Ni bij 345 GPa en 0 K

Afgaande op Tabel 3.3 kan men besluiten dat ook bij zeer hoge drukken de supercelldimensies een verwaarloosbare invloed hebben op de berekeningen. Bij Fe bereikt de maximale afwijking zo'n 7.6 meV (en dit bij de bcc-structuur), terwijl bij Ni deze maximale afwijking zo'n 6.7 meV bedraagt (ook bij de bcc-structuur).

3.3.2 Elastische constanten

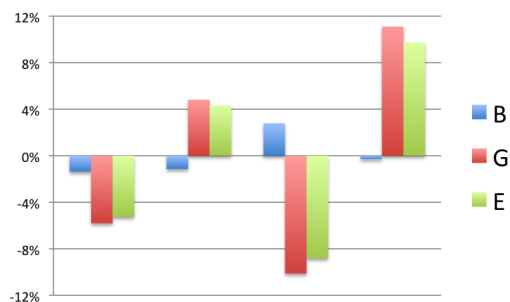
Gaat men nu na of de elastische eigenschappen horende bij voorgaande structuren ook onafhankelijk van de supercelgrootte zijn. Vooreerst werd de normale-mode analyse toegepast op bcc Ni voor vier verschillende supercelldimensies (zie Tabel 3.4). De maximale afwijkingen op de elastische eigenschappen tussen de verschillende supercellen bedragen hier 5.4 GPa (B), 10.8 GPa (G), 25.0 GPa (E) en 0.04 (ν). De relatieve fouten op de moduli worden getoond in Figuur 3.3.

Ook werden de elastische constanten voor bcc en fcc Fe bepaald, maar hier werden slechts twee verschillende supercellen beschouwd. De maximale afwijkingen bedragen hier 4.6 GPa (B), 13.0 GPa (G), 33.6 GPa (E) en 0.04 (ν) voor bcc Fe en 2.0 GPa (B), 2.0 GPa (G), 3.6 GPa (E) en 0.01 (ν) voor fcc Fe.

bcc Fe	1x1x1	2x2x2	fcc Fe	1x1x1	2x2x2
B	173.0	168.5	B	185.7	183.7
G	31.7	44.7	G	118.3	120.3
E	89.5	123.1	E	292.7	296.3
ν	0.41	0.38	ν	0.24	0.23

bcc Ni	1x1x1	2x2x2	3x3x3	4x4x4	Gemiddelde waarde
B	128.0	128.3	133.4	129.4	129.8
G	47.9	53.3	45.7	56.5	50.9
E	127.7	140.6	122.9	147.9	134.8
ν	0.33	0.32	0.35	0.31	-

Tabel 3.4: Elastische eigenschappen voor niet-magnetische kristalstructuren in verschillende supercellen via NMA. B, G en E zijn uitgedrukt in GPa, ν is dimensieloos. De laatste kolom bij bcc Ni bevat de gemiddelde waarden van de respectievelijke moduli waarvan gebruik wordt gemaakt in Figuur 3.3.



Figuur 3.3: Relatieve fout op de elastische moduli tussen verschillende supercelgroottes voor niet-magnetisch bcc Ni via NMA. Links correspondeert met de eenheidscel tot men rechts de 4x4x4-supercel bereikt. De referentieniveaus zijn de gemiddelde waarden en bedragen 129.8 GPa (B), 50.9 GPa (G) en 134.8 GPa (E).

Hogervermelde maximale fouten zijn een maatstaf voor de betrouwbaarheid van de via NMA gegenereerde elastische eigenschappen (althans voor de hier ingestelde nauwkeurigheid). De grootteorde van de maximale fout in absolute waarden voor B, G en E zou maximaal zo'n 0.1 GPa moeten zijn om acceptabel te zijn. De handmatig ingestelde nauwkeurigheid zou eigenlijk opgedreven moeten worden. Hier werd voor een 1x1x1-supercel met 23^3 k-punten gewerkt^{VIII} terwijl er eigenlijk veel meer nodig zouden zijn^{IX}. Aangezien VASP maar met een maximaal aantal k-punten kan werken, zou de *cut-off energy* ook moeten verhoogd worden van 480 eV naar zo'n 600 eV.

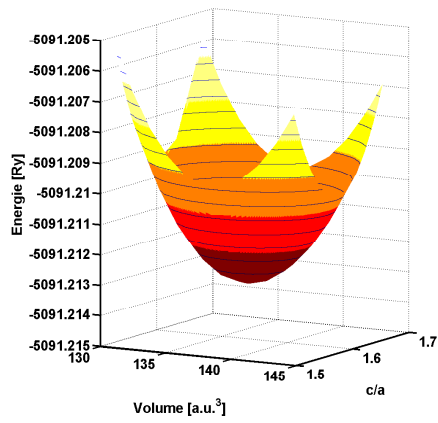
3.4 Onafhankelijkheid van volume- en c/a-optimalisatie

Zoals eerder aangehaald dient men eerst de stapeling van de atomen in het rooster te optimaliseren vooraleer men een enthalpieberekening kan doorvoeren. Deze optimalisatie houdt twee verschillende procedures in; men moet zowel volume- als c/a-optimalisaties doorvoeren. Men kan zich nu de vraag stellen of deze twee verschillende optimalisaties elkaar zullen beïnvloeden. Het kan namelijk voorkomen dat naarmate men het volume van de eenheidscel varieert ook de optimale c/a-ratio zal veranderen en vice versa. Het moge duidelijk wezen dat een eventuele onafhankelijkheid van beide optimalisaties resulteert in een veel handigere methode om het systeem naar zijn evenwichtsenergie te brengen; er is slechts één enkele volume-optimalisatie en één enkele c/a-optimalisatie nodig. Is dit niet het geval, dan is er een continue opvolging van beide optimalisaties nodig tot het evenwicht bereikt wordt.

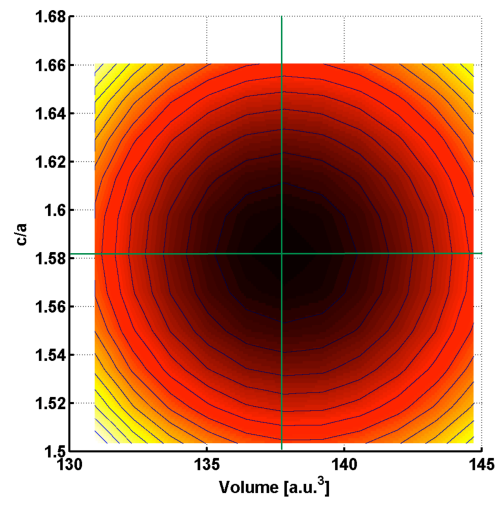
Het onderzoek naar een eventuele onafhankelijkheid werd uitgevoerd door bij verschillende volumes van hcp ijzer (bij 0 Pa en 0 K) telkens de ideale c/a-ratio te bepalen. Figuur 3.4 is het bekomen resultaat via WIEN2k^[38], die de energie van het systeem uitzet tegenover de c/a-verhouding en het volume van de eenheidscel. Deze figuur toont aan dat de optimale c/a-ratio op een rechte ligt evenwijdig aan de x-as hier. Het optimale volume bij iedere c/a-ratio ligt ook op een rechte, maar evenwijdig aan de y-as hier. Dit betekent dat volume- en c/a-optimalisaties onafhankelijk zijn van elkaar. Het maakt dus niet uit of men eerst het volume optimaliseert en daarna de c/a-verhouding of vice versa, wat het computationele werk aanzienlijk zal reduceren.

^{VIII}Zoals uitgelegd in sectie A.1 kan dit aantal gereduceerd worden met stijgende supercelldimensies.

^{IX}Als maatstaf voor een ander systeem werd een waarde van 90^3 k-punten gevonden. Dit kan voor de hier beschouwde systemen echter wel van verschillen, maar het geeft alvast aan dat het aantal k-punten drastisch dient verhoogd te worden.



(a) zijaanzicht



(b) bovenaanzicht

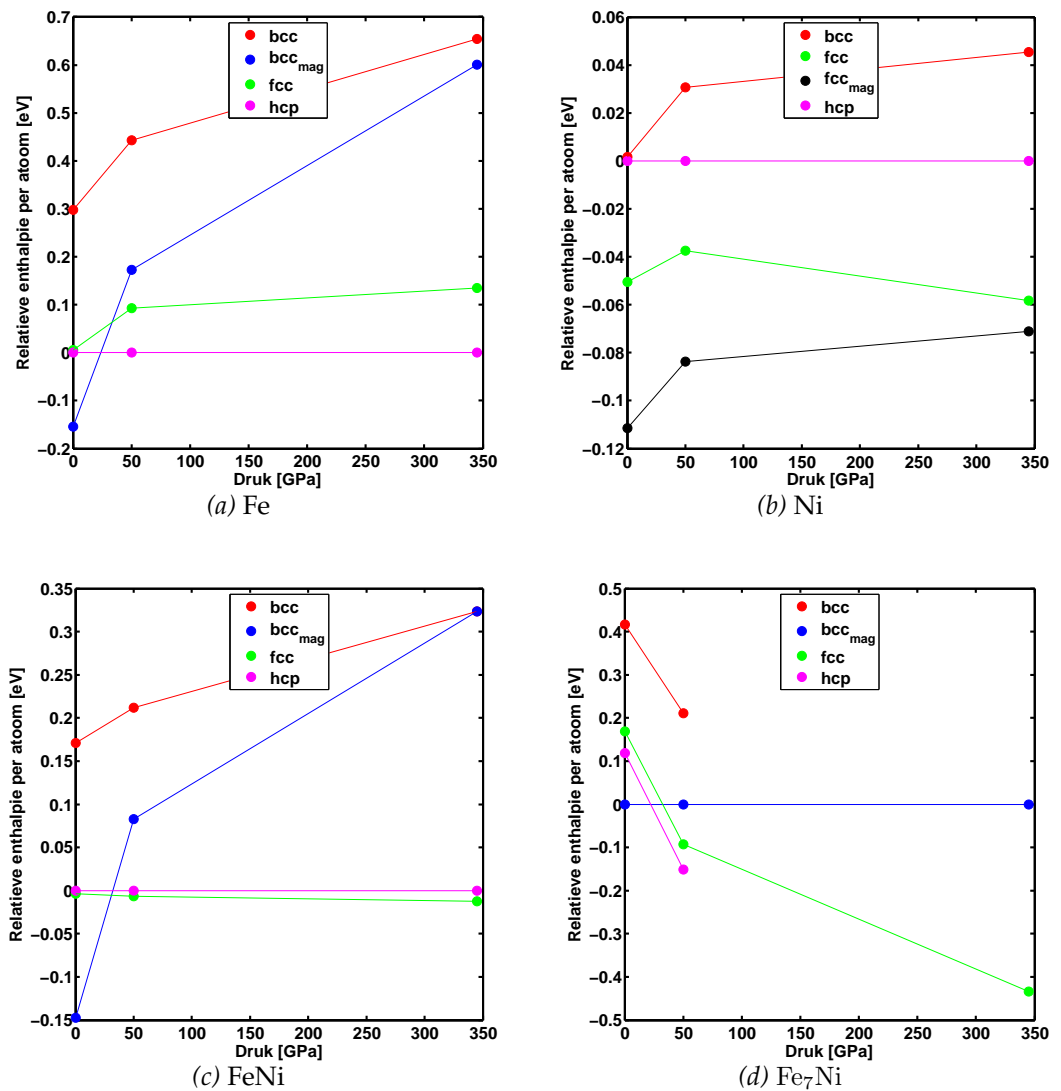
Figuur 3.4: Volume- en c/a-optimalisatie van hcp Fe bij 0 Pa en 0 K

4 Resultaten

In dit hoofdstuk worden de verschillende stappen behandeld die uiteindelijk resulteren in de gezochte elastische eigenschappen. Deze procedure kan grofweg opgedeeld worden in twee secties: vooreerst worden voor de verschillende kristalstructuren de optimale celdimensies berekend (sectie 4.1) zodat nadien de ermee gepaard gaande elastische eigenschappen kunnen bepaald worden (sectie 4.2). De beschouwde materialen zijn Fe, Ni, FeNi en Fe₇Ni. Hierbij zullen zowel VASP als WIEN2k aangewend worden.

4.1 Celoptimalisatie

4.1.1 Energetische stabiliteit

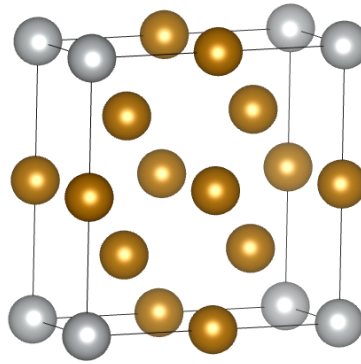


Figuur 4.1: Relatieve enthalpie per atoom voor diverse kristalstructuren van Fe, Ni, FeNi en Fe₇Ni bij verschillende drukken. In (a-c) is de enthalpie relatief tegenover hcp, in (d) tegenover bcc_{mag}. De lijnen zijn enkel ter indicatie.

Eens de verschillende eenheidscellen gerelaxeerd zijn, kan men de enthalpie per atoom bepalen. Figuur 4.1 toont het verloop van de enthalpie bij stijgende druk. Dit werd via WIEN2k

gedaan voor Fe, FeNi, Fe₇Ni en Ni. De keuze voor bcc_{mag} Fe en fcc_{mag} Ni komt doordat deze materialen in deze magnetische kristalstructuren waargenomen worden. Zo zullen de elastische eigenschappen in volgende paragraaf met experimentele data kunnen vergeleken worden. Omdat men hier voornamelijk geïnteresseerd is in materialen bij hoge druk waar het magnetisch moment verdwijnt (zie sectie 4.1.3), wordt de aandacht gevestigd op de niet-magnetische materialen om zo makkelijker vergelijkingen te kunnen maken.

Bij alle materialen uitgezonderd Fe₇Ni wordt de enthalpie relatief tegenover die van de hcp-kristalstructuur weergegeven. Vandaar dat het enthalpieverloop van de hcp's hier vlak is. Dit geldt ook voor de bcc_{mag}-lijn bij Fe₇Ni. Bij laatstgenoemde legering werd er om een simpele reden een andere keuze gemaakt; bij 345 GPa ontbreken de gegevens van de hcp-structuur (en ook die van bcc). De lijnstukken tussen de datapunten dienen enkel om het verloop qua stabiliteit te visualiseren. Dit is dus zeker niet de werkelijke evolutie voor tussenliggende drukkens. Ter illustratie tonen Figuren 4.4 en 4.2 de kristalstructuren van FeNi en Fe₇Ni gebaseerd op de *.cif in WIEN2k.



Figuur 4.2: bcc Fe₇Ni op basis van de *.cif in WIEN2k. Goudkleurige bollen stellen Fe-atomen voor, zilverkleurige nikkelatomen.

- **Fe**

Bij zowel 50 GPa als 345 GPa is hcp de stabielste kristalstructuur. Daarna volgen fcc en bcc_{mag}. Bcc is de minst stabiele structuur. Bij stijgende druk naderen bcc en bcc_{mag} elkaar. Nog hogere drukkens zouden ervoor zorgen dat beide kristalstructuren uiteindelijk dezelfde enthalpie hebben doordat het magnetische moment verdwijnt (zie sectie 4.1.3). Bij 345 GPa valt het ook op dat de bcc-kristalroosters duidelijk afgescheiden zijn van de dichtste bolstapelings fcc en hcp.

Bij 0 GPa verschilt de enthalpie van fcc nauwelijks van die van hcp, namelijk een verschil van 0.006 eV. Dit ligt zeer dicht bij de precisie van het rekenpakket (zo'n 4 meV). Men kan dus niet zomaar zeggen dat hcp bij 0 GPa stabiel is dan fcc. bcc_{mag} Fe is bij 0 GPa het stabielst, wat overeenkomt met de waarnemingen.

- **Ni**

Bij de drie beschouwde drukkens is de volgorde van de kristallen met stijgende enthalpie: fcc_{mag}, fcc, hcp en bcc. Opnieuw wordt hier een toenadering tussen de magnetische en niet-magnetische fcc's aangetroffen bij stijgende druk. Gelet op de schaal van de enthalpie (10 keer kleiner dan bij Fe) liggen de kristalstructuren zeer dicht bij elkaar.

- **FeNi**

De figuur bij FeNi toont veel gelijkenissen met die van Fe, maar gelet op de kleinere schaal zullen ook hier de kristalstructuren dicht bij elkaar in enthalpie liggen. Bij 345 GPa vallen beide bcc's hier zelfs samen. Bij 0 GPa liggen fcc en hcp opnieuw zeer dicht bij

elkaar; een verschil van 0.004 eV, wat opnieuw zeer dicht bij de nauwkeurigheidslimiet van het rekenpakket ligt.

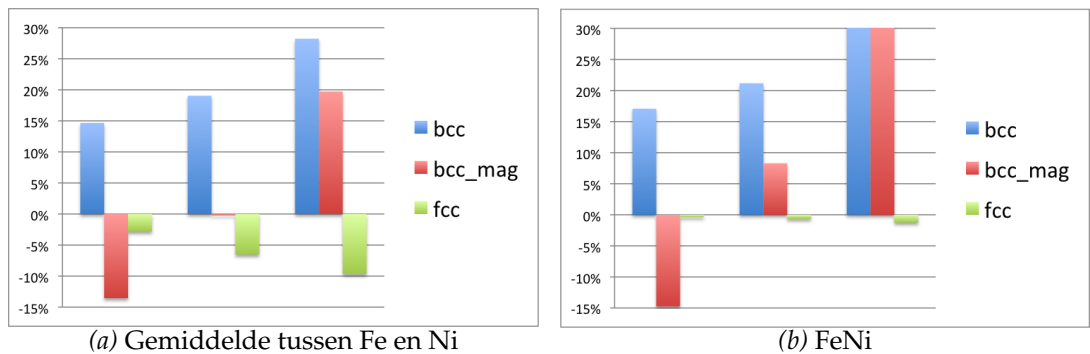
- **Fe₇Ni**

Hoewel men het op het eerste zicht niet zou verwachten, lijkt dit enthalpieverloop zeer goed op hetgeen men bij Fe vindt. Het ziet er gewoon wat anders uit doordat de referentie hier op bcc_{mag} ligt. Gezien Fe₇Ni overwegend uit Fe is samengesteld, lijkt dit logisch. Er wordt opnieuw verwacht dat bcc en bcc_{mag} bij hogere drukken zullen samenvallen (dit kan men trouwens afleiden uit Figuur 4.8).

Gaat men nu na of het enthalpieverloop van FeNi eventueel ook *kwalitatief* overeenkomt met een gemiddelde waarde van Fe en Ni:

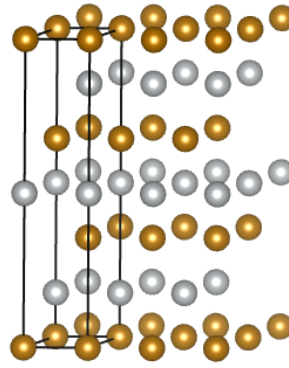
$$H_{FeNi,gem} = \frac{H_{Fe} + H_{Ni}}{2} \quad (4.1)$$

Om bijvoorbeeld het gemiddelde behorend bij de stabielste kristalstructuur van FeNi te berekenen, werden de enthalpiewaarden van de stabielste kristallen bij zowel Fe als Ni gekozen. Analoog voor de andere structuren. Overall werd terug de hcp-enthalpie als referentie genomen. De gemiddelde waarden via (4.1) vindt men in Figuur 4.3 terug, waarbij ook de FeNi-waarden via WIEN2k staan. De enthalpie van hcp is uiteraard overall 0, dus deze werd niet getoond.



Figuur 4.3: Gemiddelde van de Fe- en Ni-enthalpiewaarden tussen Fe en Ni en enthalpiewaarden van FeNi bij stijgende druk: 0 GPa, 50 GPa en 345 GPa. Het referentieniveau correspondeert telkens met hcp.

Op basis van bovenstaande gegevens kan men de voorzichtige conclusie trekken (er zouden in feite veel meer datapunten moeten genomen worden) dat er een kwalitatief verband bestaat tussen een gemiddelde waarde en de gesimuleerde waarde. Dit komt waarschijnlijk doordat FeNi een gelaagde structuur is van Fe- en Ni-lagen waardoor de interacties in de lagen equivalent zijn aan die van zuiver Fe en zuiver Ni. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 4.4. Kwantitatief zijn er geen eenduidige overeenkomsten; bij de gemiddelde waarde liggen bij 345 GPa bcc en bcc_{mag} duidelijk veel verder van elkaar dan bij FeNi.



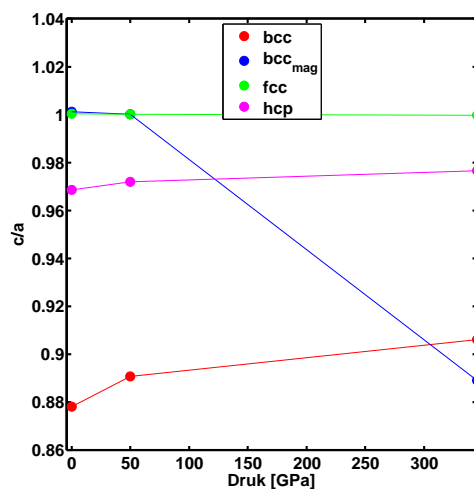
Figuur 4.4: fcc FeNi op basis van de *.cif in WIEN2k. Goudkleurige bollen stellen Fe-atomen voor, zilverkleurige nikkelatomen.

De enthalpiewaarden bekomen via WIEN2k en VASP kunnen nu met elkaar vergeleken worden. Dit kan handig gebeuren via een *rms*-waarde (4.2). Hier wordt een waarde $\delta H_{rms} = 1.075$ gevonden, wat erop duidt dat de enthalpie berekend via WIEN2k gemiddeld genomen 1.075 keer zo ver ligt van het referentieniveau als bij VASP.

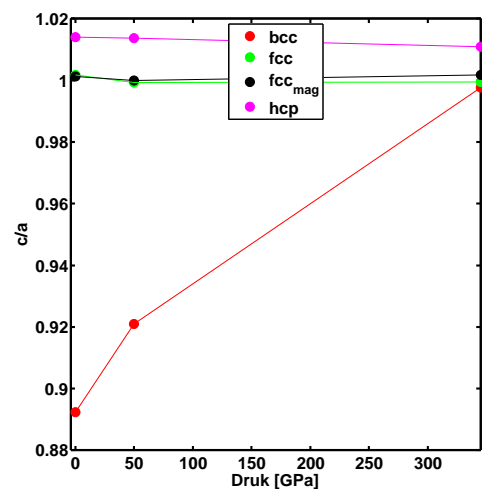
$$\delta H_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{H_{WIEN2k,i}}{H_{VASP,i}} \right)^2} \quad (4.2)$$

Ook voor de volumes en *c/a*-verhoudingen bepaald via de twee DFT-pakketten, kan men een *rms*-waarde berekenen. Deze bedragen hier $\delta V_{rms} = 1.0014$ en $\delta \left(\frac{c}{a} \right)_{rms} = 0.9958$. Aangezien beide getallen nagenoeg gelijk zijn aan 1, zijn de dimensies van de gerelaxeerde cellen in VASP en WIEN2k vrijwel gelijk.

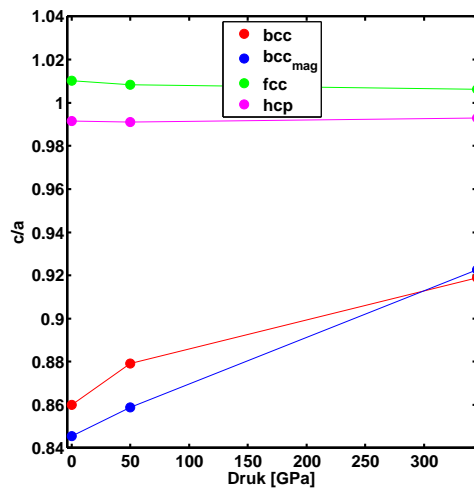
Figuur 4.5 geeft het verloop van de *c/a* weer in functie van de druk. Bij elk van de vier materialen blijven de *c/a* van hcp en fcc nagenoeg constant; de *c/a* van fcc ≈ 1 (zoals het hoort) terwijl de *c/a* van hcp iets afwijkt van de ideale $\sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.6330$ (in de figuur geschaald op $\sqrt{\frac{8}{3}}$).



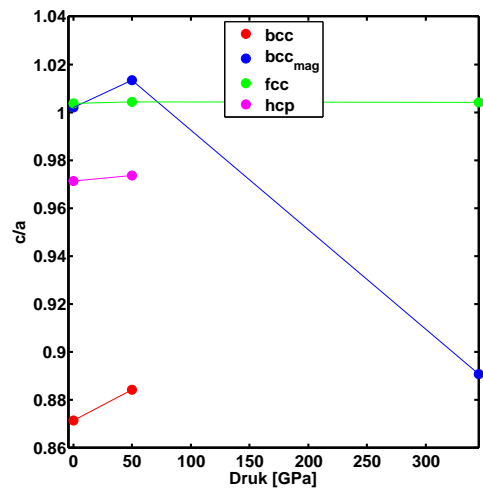
(a) Fe



(b) Ni



(c) FeNi

(d) Fe₇Ni

Figuur 4.5: c/a voor diverse kristalstructuren van Fe, Ni, FeNi en Fe₇Ni bij verschillende drukkens. De c/a van hcp is geschaald op $\sqrt{8/3}$.

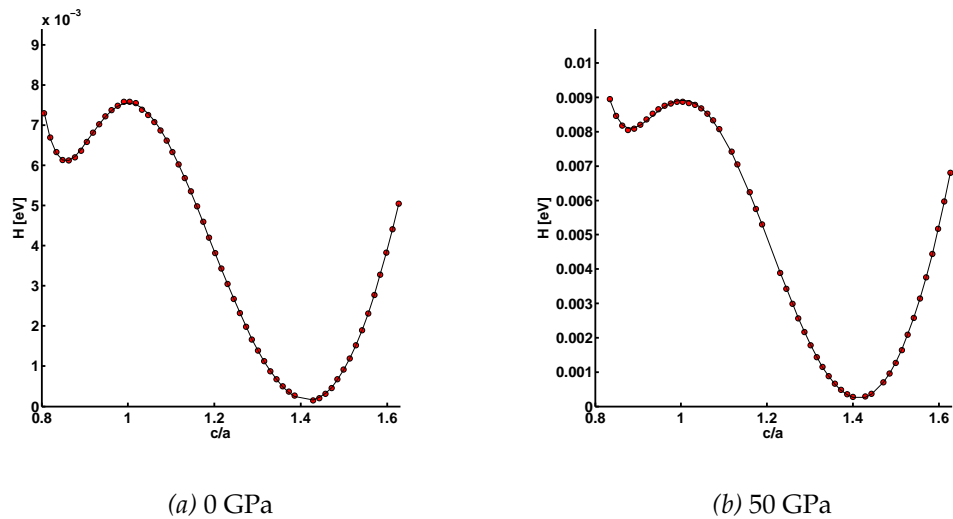
De c/a van bcc is bij 0 GPa overall wat kleiner dan 0,9, maar stijgt dan gradueel. Enkel bij Ni bereikt deze c/a een waarde zeer dicht bij 1, maar bij iedere legering blijft ze kleiner dan 1. Er wordt dus een ietwat *platgedrukte* bct-structuur gevormd. Het is frappant dat voor Fe en Fe₇Ni de c/a voor bcc_{mag} bij lage drukkens dicht bij 1 ligt en bij hoge drukkens daalt onder de 0,9. Dit zal echter niet van belang blijken aangezien zowel Fe als Fe₇Ni in de magnetische bcc-structuur mechanisch onstabiel zijn bij 345 GPa (zie sectie 4.2).

4.1.2 Martensietovergangen

In deze paragraaf komen enkele martensietovergangen (sectie 2.2.3) aan bod. Vooreerst werd zuiver Ni bij 0 GPa en 50 GPa beschouwd. Bij beide drukkens werd er van een volumegeoptimaliseerde fcc-kristalstructuur vertrokken. Aangezien men hier met een zuivere stof te maken heeft, zal de fcc-structuur met $c/a = 1$ dezelfde enthalpie opleveren als een bct-kristal met $c/a = \sqrt{2}$. In bijlage B.1 staan de c/a -verhoudingen voor fcc_{mag} Ni getabelleerd. Met een waarde van 1.0012 bij 0 GPa en precies 1 bij 50 GPa heeft men inderdaad te maken met een fcc-kristal.

Figuur 4.6 toont het verloop van de enthalpie per atoom in functie van de c/a voor Ni bct. Het absolute minimum aan de rechterkant correspondeert met de fcc-kristalstructuur. Links treft men er ook een lokaal minimum aan; dit correspondeert met een meta-stabiele bct-structuur¹.

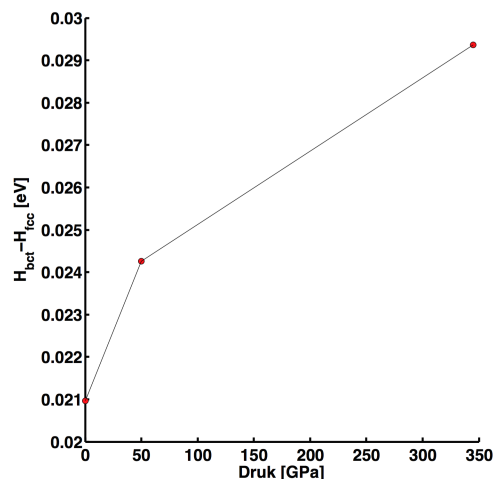
¹In B.1 wordt bct als bcc genoteerd.



Figuur 4.6: Enthalpie in functie van de c/a -ratio voor bct_{mag} Ni

Naast een enthalpietoename voor ieder datapunt bij 50 GPa valt het ook op dat het lokale minimum minder uitgesproken is. Bij hogere drukken zal de meta-stabiele bct-kristalstructuur onstabiel worden. Er is bijgevolg minder energie nodig om de energiebarrière naar de stabiele fcc-structuur te overwinnen.

Voor een kristalsysteem bestaande uit verschillende atoomsoorten zullen de bct- (met $c/a \approx \sqrt{2}$) en fcc-structuur wel degelijk een verschillende enthalpie opleveren. Dit werd nagegaan voor FeNi bij drie verschillende drukken. Figuur 4.7 toont het verschil in enthalpie per atoom tussen bct en fcc. Men ziet dat dit verschil telkens positief is (zo'n 20 à 30 meV), wat erop wijst dat fcc FeNi stabiel is dan bct FeNi.

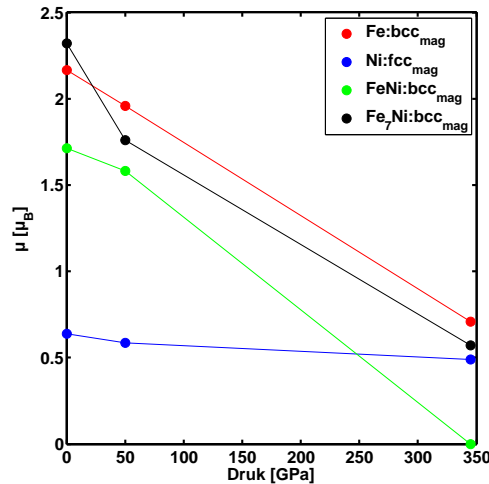


Figuur 4.7: Enthalpieverschil tussen bct en fcc FeNi

Bovendien wordt het enthalpieverschil tussen bct en fcc steeds groter met stijgende druk. Doordat de energiebarrière telkens kleiner wordt bij een hogere druk zal bct steeds meer neigen naar een onstabiele toestand. Bij hoge drukken zal fcc wel stabiel zijn, vandaar dat de fout $H_{bct} - H_{fcc}$ groter wordt met stijgende druk.

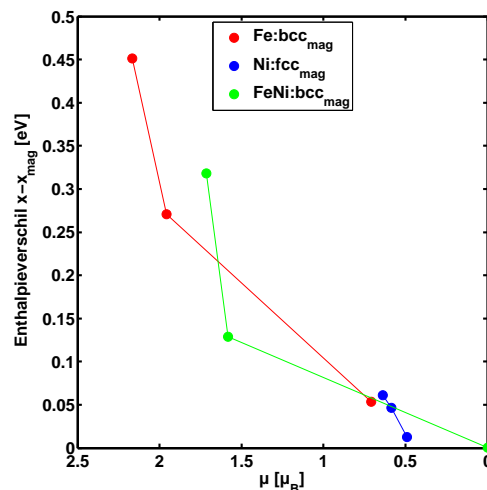
4.1.3 Magnetisch moment

Bij de berekeningen om de optimale celdimensies te bepalen werd voor de magnetische materialen ook het magnetische moment μ uitgeschreven. Dit wordt hier uitgedrukt in Bohr magneton $\mu_B \approx 5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$. Vooreerst werd μ voor de vier beschouwde materialen berekend bij 3 verschillende drukken (0 GPa, 50 GPa en 345 GPa) waarbij dit via WIEN2k gebeurde. Enkel bij Ni werd de fcc_{mag} -kristalstructuur beschouwd, bij de rest bcc_{mag} . Zodoende kan men de bekomen waarden vergelijken met experimentele data. Het verloop vindt men terug in Figuur 4.8.



Figuur 4.8: Magnetisch moment μ in functie van de druk

Er wordt bij alle vier de structuren een dalende trend waargenomen; hoe hoger de druk, hoe lager het magnetisch moment per atoom zal zijn. Bij FeNi bekomt men zelfs een μ gelijk aan 0. Indien men de druk voor de andere materialen nog zou opdrijven, zou men hier ook een magnetisch moment gelijk aan nul bekomen. Bij hoge drukken verdwijnt dus het magnetisch moment. Het valt ook op dat enkel bij Ni μ gestaag afneemt. Dit komt doordat het magnetisch moment van Ni niet sterk volumeafhankelijk is (en dus ook niet sterk drukafhankelijk) omdat het zwak gekoppeld is aan de structuur.^[39]

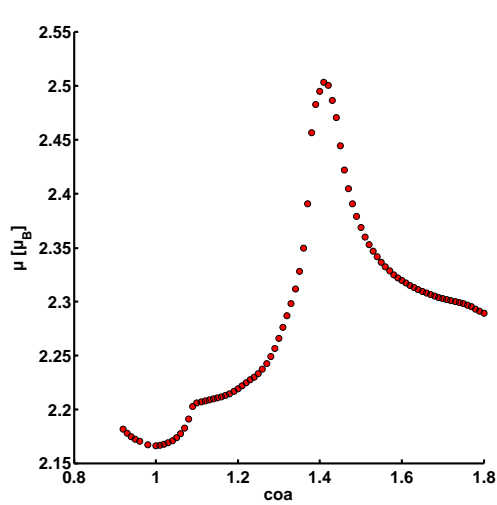


Figuur 4.9: Enthalpieverschil tussen corresponderende magnetische en niet-magnetische kristalstructuren in functie van μ

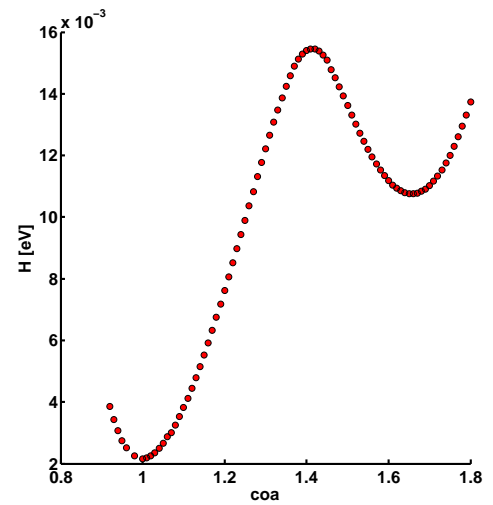
Op de magnetische structuren van Fe, Ni en FeNi werd ook een vergelijkende studie gedaan met de niet-magnetische varianten. Hierbij werd de enthalpie van de magnetische structuur

afgetrokken van die van de niet-magnetische. Dit werd gedaan in functie van de druk, maar in Figuur 4.9 weergegeven in functie van het magnetisch moment. Hoe lager μ wordt (dus verhoging van de druk), hoe kleiner het verschil wordt. Dit bevestigt nog maar eens dat magnetische effecten geen rol spelen bij hoge drukken.

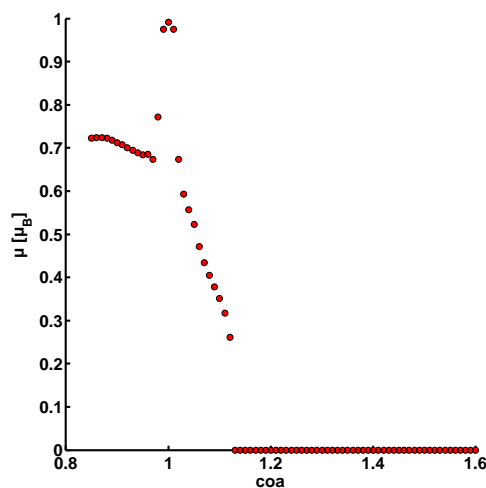
Tenslotte werd de volumegeoptimaliseerde bcc_{mag} Fe bij 0 GPa en 345 GPa onderworpen aan een martensietovergang. Het verloop van μ en de enthalpie H wordt getoond in Figuur 4.10. Bij beide drukken corresponderen de absolute minima van μ en H met elkaar, of met andere woorden; het absolute minimum wordt aangetroffen bij de stabielste kristalstructuur. Dit ligt hoogstwaarschijnlijk aan een symmetrie-effect dat zowel de enthalpie als het magnetisch moment minimaliseert. [40]



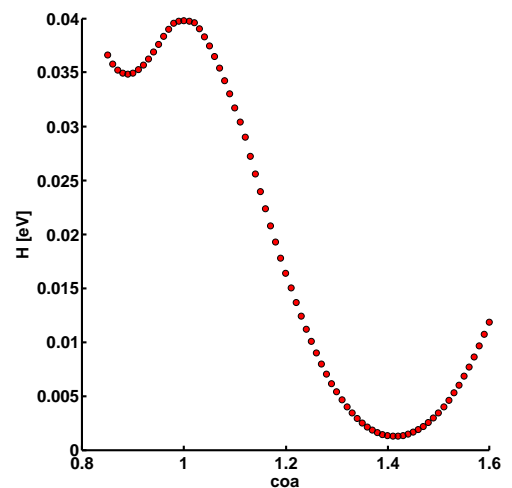
(a) μ bij 0 GPa



(b) H bij 0 GPa



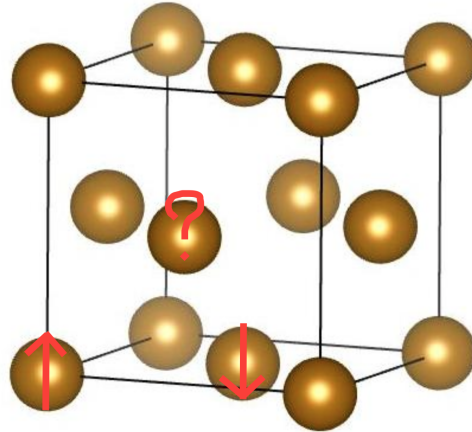
(c) μ bij 345 GPa



(d) H bij 345 GPa

Figuur 4.10: Magnetisch moment μ per atoom en corresponderend enthalpieverloop H voor Fe bcc_{mag}

Op Figuur 4.10b ziet men dat de bct-structuur die normaal met fcc zou moeten corresponderen hier een c/a -ratio (≈ 1.65) groter dan $\sqrt{2}$ heeft. Dit komt door een combinatie van factoren zoals ondermeer het uiterst moeilijk simuleren van fcc_{mag} Fe. Deze heeft namelijk een anti-ferromagnetische^{II} grondtoestand (in tegenstelling tot bcc_{mag} Fe die een ferromagnetische grondtoestand heeft) in een trigonaal systeem. Dit resulteert in een gefrustreerde en ontaarde toestand (Figuur 4.11: moet men aan het atoom bij '?' nu spin-up of spin-down toekennen?). fcc_{mag} Fe bij 345 GPa kent dit probleem niet aangezien het magnetisch moment nul is.



Figuur 4.11: Anti-ferromagnetisme voor fcc

Ook hier kan men de magnetisch momentwaarden van VASP en WIEN2k met elkaar vergelijken; $\delta\mu_{rms} = 1.028$, wat opnieuw wijst op een goede overeenkomst tussen beide DFT-pakketten.

^{II}Naburige atomen hebben een tegengestelde spin.

4.2 Elastische eigenschappen

In dit deel worden de elastische eigenschappen besproken die behoren tot de geoptimaliseerde materialen uit vorige sectie. Vooreerst wordt mechanische stabiliteit besproken. De vereiste hiervoor is dat alle eigenwaarden van de elasticiteitstensor positief zijn. Een mechanisch onstabiel materiaal zal spontaan vervallen tot een ander materiaal. Tabel 4.1 toont welke materialen bij welke kristalstructuren mechanisch stabiel zijn in functie van de druk (gebaseerd op de berekeningen via het WIEN2k DFT-pakket). Ontbrekende datasets worden aangeduid met '-'.

Fe	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	X	X	X
bcc _{mag}	V	-	X
fcc	V	V	V
hcp	V	V	V
Ni	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	X	X	X
fcc	V	V	V
fcc _{mag}	V	V	V
hcp	V	V	-
FeNi	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	X	X	X
bcc _{mag}	X	X	-
fcc	V	V	-
hcp	V	-	-
Fe ₇ Ni	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	X	-	-
bcc _{mag}	V	-	X
fcc	V	V	V
hcp	-	-	-

Tabel 4.1: Mechanische stabiliteit (V: stabiel, X: onstabiel)

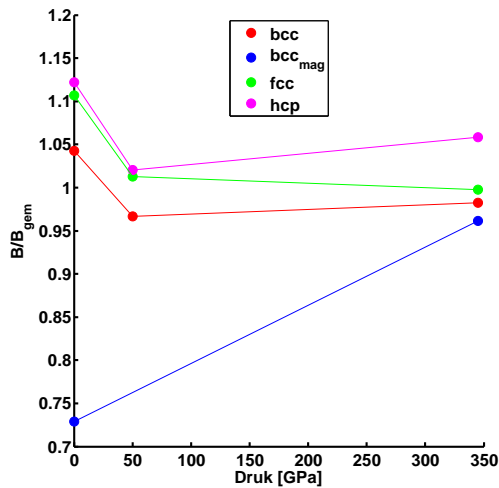
Figuur 4.12 toont de elastische eigenschappen voor Fe. Omdat B, G en E sterk stijgen met toenemende druk is het bijna onmogelijk om de elastische eigenschappen van de verschillende allotropen bij verschillende drukken met elkaar te vergelijken. Daarom worden niet de absolute waarden getoond, maar de relatieve afwijking van de parameter tegenover de gemiddelde waarde bij een specifieke druk (zie 4.3). De gemiddelde waarden worden teruggevonden in Tabel 4.2 (de conclusies zijn gebaseerd op de dataset zonder de ontbrekende bcc_{mag} bij 50 GPa).

$$B_{\text{rel}} = \frac{B}{\frac{\sum_{i=1}^N B_i}{N}} \quad (4.3)$$

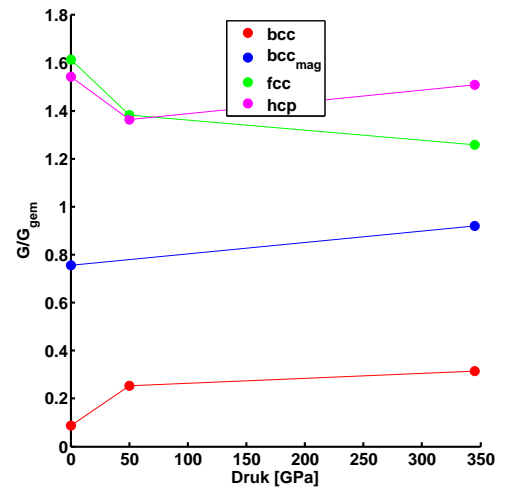
- **Bulkmodulus**

Fcc en hcp hebben de hoogste bulkmoduli. Bij 0 GPa en 50 GPa liggen ze dicht bij elkaar (een verschil van ongeveer 4 GPa), terwijl ze ver uiteen liggen bij de hoogste druk (zo'n 100 GPa). Hieruit kan men besluiten dat bij lage drukken fcc en hcp ijzer quasi-identieke materialen zijn. Naarmate de druk toeneemt winnen langere-afstandseffecten meer en meer aan belang, dit omdat de lokale atomaire omgeving voor beiden identiek is.

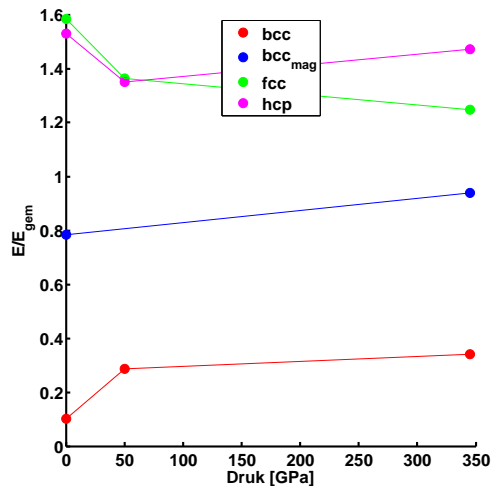
Let wel op dat men op basis van dit soort figuren de afstanden tussen verschillende punten bij een gegeven druk niet mag vergelijken bij een andere druk. Dit komt omdat hier niet met absolute waarden gewerkt wordt. Als bijvoorbeeld de datapunten van bcc en bcc_{mag} bij 0 GPa even ver van elkaar liggen als bij 345 GPa, dan betekent dit dat de B's bij 345 GPa in absolute waarden meer van elkaar verschillen.



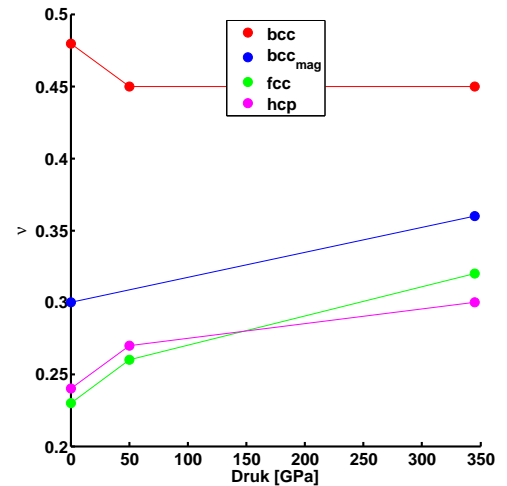
(a) Bulkmodulus



(b) Schuifmodulus



(c) Young's modulus



(d) Poissonverhouding

Figuur 4.12: Elastische eigenschappen van Fe in functie van de druk (zie ook Tabel 4.2)

- **Schuifmodulus**

Ook hier worden de verschillen tussen de G 's van hcp en fcc veel meer uitgesproken bij hogere druk (een verschil van ongeveer 9 GPa bij 0 GPa druk en 120 GPa bij 345 GPa druk). Zoals te zien in Tabel 4.1 is bcc Fe hier nergens mechanisch stabiel. Hierdoor moet niet veel aandacht geschonken worden aan de rode punten corresponderend met de bcc-structuur omdat ze experimenteel toch niet waargenomen worden.

- **Young's modulus**

Vergelijkt men de figuren van de relatieve E's met die van de relatieve G's, dan merkt men nauwelijks enige verschillen op. Dit komt doordat E afhankelijk is van G:

$$E = \frac{3G}{1 + \frac{G}{3B}} \quad (4.4)$$

Maar doordat G twee à drie keer zo klein is als B bekomt men in benadering:

$$E \approx 3G \quad (4.5)$$

$$E_{\text{gem}} \approx 3G_{\text{gem}} \quad (4.6)$$

zodat $E/E_{\text{gem}} \approx G/G_{\text{gem}}$. Er kunnen dus dezelfde conclusies getrokken worden voor E als voor G.

- **Poissonverhouding**

Opnieuw zijn de verschillen tussen hcp en fcc minder uitgesproken bij lage drukken dan bij hoge drukken. Het lijkt intuïtief aanvaardbaar dat een materiaal dat onder hoge druk staat meer weerstand zal bieden tegen verdere vervorming. Vandaar dat B, G en E stijgen met de druk (zie ook Tabel 4.2). Ook de Poissonratio neemt blijkbaar toe voor Fe. Dit betekent dat indien er een externe uniaxiale druk wordt uitgeoefend langs bijvoorbeeld de z-as van de eenheidscel, de cel meer zal uitzetten in het xy-vlak bij een hogere druk dan bij een lagere druk.

	B_{gem}	G_{gem}	E_{gem}
0 GPa	258.7	117.9	294.9
50 GPa	491.5	201.3	516.1
345 GPa	1527.6	503.3	1338.0

Tabel 4.2: Gemiddelde elastische eigenschappen voor Fe

Op basis van Figuur 4.13 zal eenzelfde bespreking als hierboven gehouden worden, maar nu voor nikkel. Vooreerst dient opgemerkt te worden dat bcc Ni bij geen van de beschouwde drukken mechanisch stabiel is en dus bijgevolg hier niet besproken zal worden.

- **Bulkmodulus**

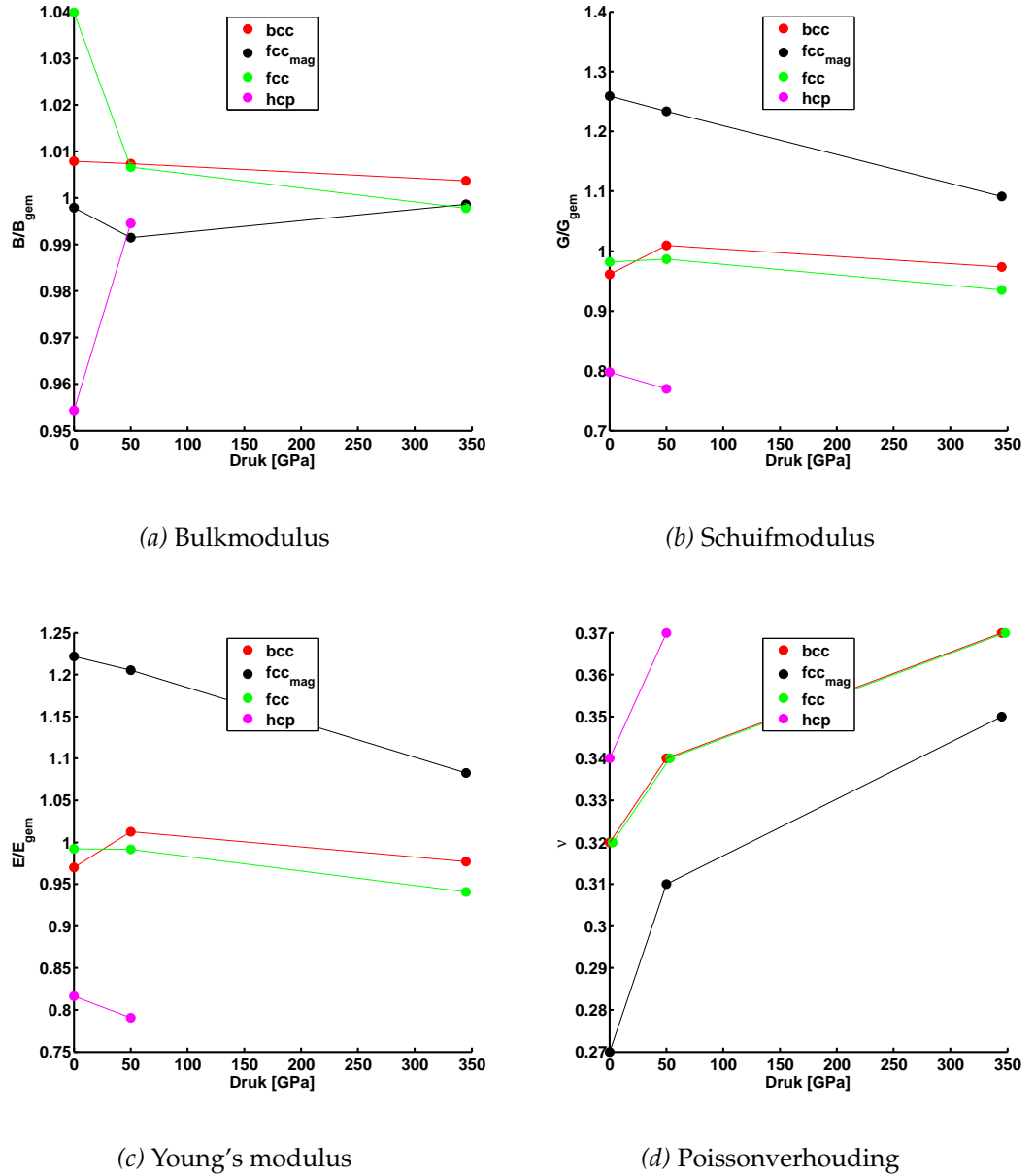
Bij de sprong van 0 GPa naar 50 GPa valt het op dat fcc_{mag} en hcp naar elkaar toegroeien qua bulkmodulus. Door een ontbrekend datapunt bij 345 GPa kan hier helaas de verdere evolutie van hcp niet gevolgd worden. Het kan dus gerust zijn dat de bulkmoduli van hcp en fcc_{mag} Ni bij hogere drukken opnieuw veel verschillen. Bij 345 GPa ziet men dat de fcc- en fcc_{mag} -kristalstructuren een zeer gelijkaardige bulkmodulus hebben. De datapunten liggen vrijwel pal op mekaar. Dit is te verklaren door het verdwijnende magnetisch moment waardoor beide structuren bij nog hogere drukken dezelfde eigenschappen zullen vertonen.

- **Schuifmodulus**

Net als bij de bulkmodulus verschillen de schuifmoduli van fcc_{mag} en fcc Ni minder van elkaar bij grotere drukken, wat opnieuw verklaard wordt door het verdwijnende magnetisch moment.

• E

Gebaseerd op $E/E_{\text{gem}} \approx G/G_{\text{gem}}$ gelden hier dezelfde conclusies als bij G.



Figuur 4.13: Elastische eigenschappen van Ni in functie van de druk (zie ook Tabel 4.3)

	B_{gem}	G_{gem}	E_{gem}
0 GPa	200.1	87.4	228.2
50 GPa	421.2	148.9	398.5
345 GPa	1475.7	440.9	1202.6

Tabel 4.3: Gemiddelde elastische eigenschappen voor Ni

- **Poissonverhouding**

De volgorde in de kristalstructuren qua ν blijft constant, maar ook hier neemt de Poissonverhouding toe met stijgende druk. Nogmaals wordt bevestigd dat zowel magnetisch als niet-magnetisch fcc Ni gelijkaardige eigenschappen krijgen bij hoge drukken (en zelfs dezelfde bij nog hogere drukken).

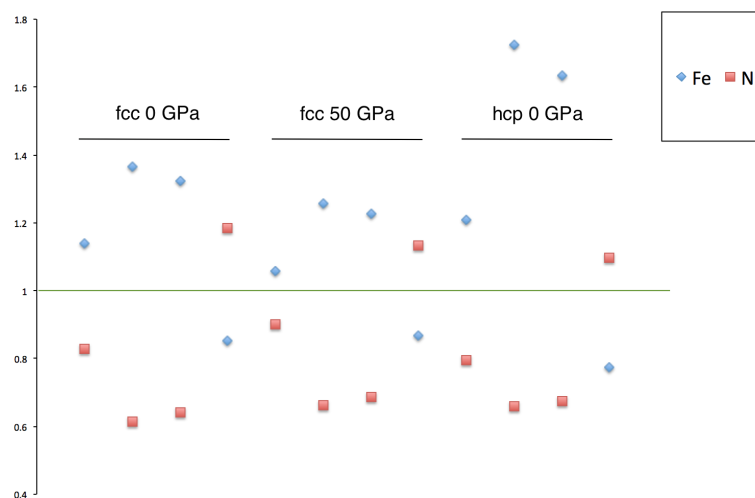
Vergelijkt men de relatieve elastische eigenschappen van Ni met die van Fe, dan ziet men dat de spreiding op B, G en E veel kleiner is bij Ni dan bij Fe (vergelijk de schaal van de y-assen). Gebaseerd op de gemiddelde waarden uit tabellen 4.2 en 4.3 zijn de drie laatstgenoemde elastische eigenschappen beduidend groter bij Fe dan bij Ni. Daarnaast hebben de kristalstructuren van Ni gemiddeld genomen een grotere Poissonverhouding dan die bij Fe.

Als laatste materiaal komt FeNi aan bod. Gebaseerd op Tabel 4.1 transformeren bcc en bcc_{mag} FeNi bij de beschouwde drukken altijd naar een andere kristalstructuur. In de plaats van met figuren als 4.12 en 4.13 te werken zal hier een andere visualisatie toegepast worden. Kijkt men eerst naar de gemiddelde waarden van de elastische parameters van FeNi (Tabel 4.4), dan ziet men alvast dat de grootteorde ervan tussen die van Fe en Ni ligt.

	B_{gem}	G_{gem}	E_{gem}
0 GPa	225.6	104.7	271.4
50 GPa	435.9	173.8	459.2
345 GPa	1492.8	436.3	1192.7

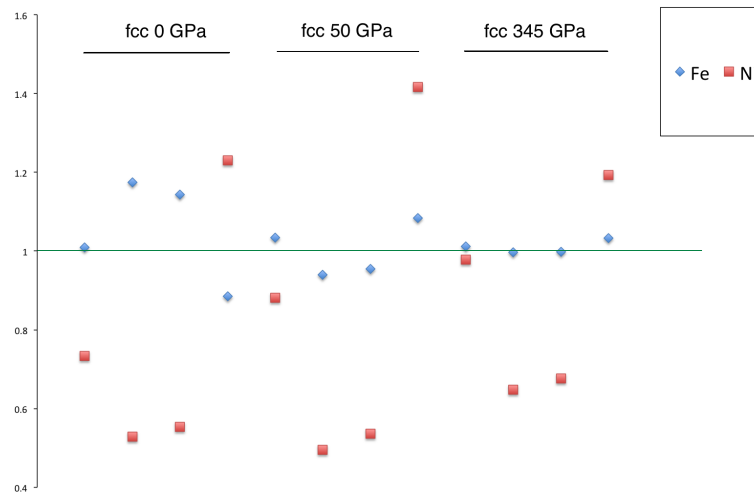
Tabel 4.4: Gemiddelde elastische eigenschappen voor FeNi

Figuur 4.14 brengt hier meer inzicht in. Op deze figuur worden de elastische eigenschappen van Fe en Ni uitgezet tegenover die van FeNi. Hierbij stellen de eerste drie datapunten B, G en E voor (en dit voor de drie beschouwde kristalstructuren). Het vierde en laatste datapunt is telkens de Poissonratio. Vooreerst is het duidelijk dat de elastische eigenschappen van Fe en Ni verdeeld zijn rondom de overeenkomstige eigenschap bij FeNi. Bij fcc FeNi bij 0 GPa en 50 GPa liggen ze er zelfs symmetrisch omheen. Ook hier valt makkelijk af te lezen dat B, G en E van Fe groter zijn dan die van Ni, dit in tegenstelling tot ν die kleiner is bij Fe. De symmetrische verdeling kan opnieuw verklaard worden door de gelaagde structuur van FeNi die bestaat uit Fe- en Ni-lagen, waardoor de interacties een gemiddeld karakter van Fe en Ni hebben.



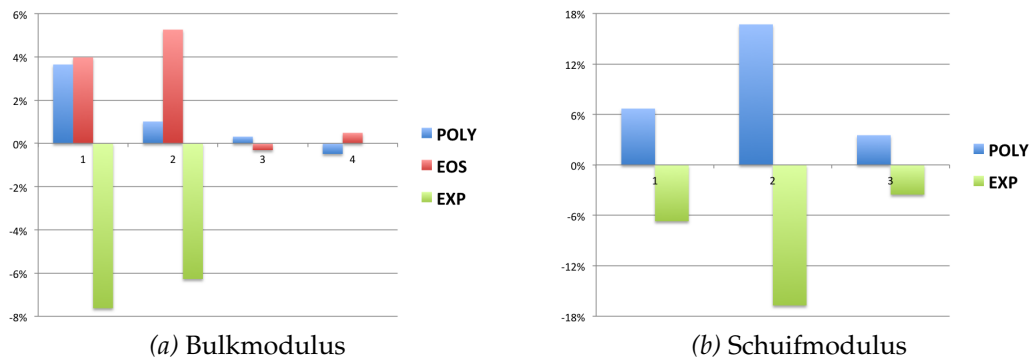
Figuur 4.14: Verhouding van elastische parameters van Fe en Ni tegenover die van FeNi, waarbij de absolute waarden in bijlage C.1 teruggevonden worden.

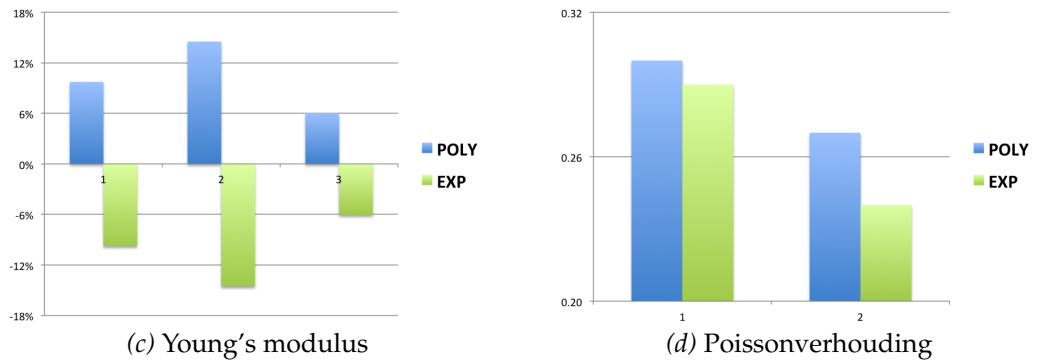
Hetzelfde kan gedaan worden voor een Fe₇Ni-legering. Dit wordt weergegeven in Figuur 4.15. De beschouwde kristalstructuur is telkens fcc maar bij drie verschillende drukken. De vier elastische eigenschappen van Fe en Ni zijn bij 0 GPa opnieuw verdeeld rond die van Fe₇Ni, maar dit wordt tenietgedaan bij hogere drukken. Bij de overgang van 50 GPa naar 345 GPa naderen de elastische eigenschappen van ijzer en nikkel naar die van Fe₇Ni; die van ijzer vallen er zelfs quasi mee samen. Men kan concluderen dat de wisselwerking tussen de atomen in een Fe₇Ni-legering te complex is om gewoon een gewogen gemiddelde waarde van de elastische eigenschappen tussen die van ijzer en nikkel te mogen nemen. Bij hoge drukken manifesteert Fe₇Ni zich duidelijk als een ander materiaal.



Figuur 4.15: Verhouding van elastische parameters van Fe en Ni tegenover die van Fe₇Ni, waarbij de absolute waarden in bijlage C.1 teruggevonden worden.

Bovenstaande elastische eigenschappen bekomen via de polynoomfit in ElaStic zullen nu vergeleken worden met een EOS-fit in WIEN2k (zie sectie bijlage C.2) en enkele experimentele data.^[41] Al deze data werden telkenmale beschouwd voor materialen bij 0 GPa. De materialen die aan bod komen zijn *bcc*_{mag} Fe, *fcc*_{mag} Ni, *fcc* FeNi en *bcc*_{mag} Fe₇Ni. Dit zijn namelijk de energetisch stabielste kristalstructuren voor de desbetreffende legeringen bij 0 GPa en ze zijn ook mechanisch stabiel. Op Figuur 4.16 ziet men dat de experimentele waarden overal lager liggen dan die bekomen via de polynoomfit. Dit kan te wijten zijn aan de DFT-code die ervoor zorgt dat de berekende systemen sterker gebonden zijn dan in realiteit. Dit zorgt ervoor dat de elastische constanten groter zullen zijn. Het valt ook op dat een polynoomfit en een EOS-fit licht verschillende waarden opleveren (bij Ni is dit verschil iets groter). Het is wel verbazend dat een polynoomfit hier blijkbaar dichter bij de experimentele waarde ligt dan de EOS-fit.



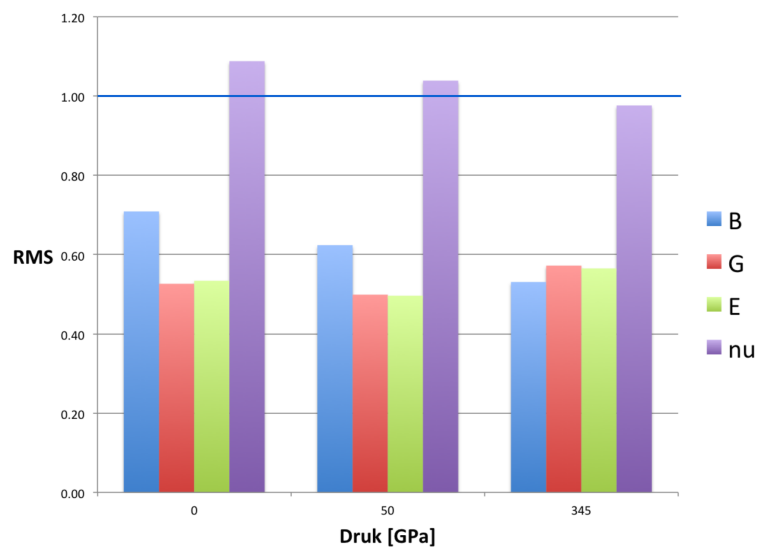


Figuur 4.16: Procentuele verhoudingen van elastische moduli tegenover een gemiddelde waarde via polynoomfit, EOS-fit en experimentele data (zie ook Tabel 4.5). De vergelijking tussen overeenkomstige Poissonverhoudingen gebeurt via absolute waarden. De cijfers op de x-as corresponderen met de verschillende samenstellingen (1: Fe, 2: Ni, 3: FeNi, 4: Fe₇Ni)

	B _{gem}	G _{gem}	E _{gem}
Fe	181.9	83.6	210.5
Ni	197.7	94.3	243.4
FeNi	176.9	62.3	162.8
Fe₇Ni	164.1	-	-

Tabel 4.5: Gemiddelde elastische eigenschappen behorend bij Figuur 4.16

Vergelijkt men nu tenslotte nog even de elastische gegevens via de polynoomfit met die bekomen via NMA. Zoals uit bijlage C.3 af te leiden valt, zijn de getabelleerde waarden bekomen via NMA kleiner dan die bekomen via WIEN2k. Zoals uitgelegd in sectie 3.3 zijn de NMA-berekeningen hier alvast niet betrouwbaar door een te lage nauwkeurigheid (veel te weinig k-punten + te lage *cut-off energy*). Bovendien lijkt de fout op de berekeningen groter te worden met stijgende druk. Opnieuw kunnen *rms*-waarden dit verschil kwantiseren. De *rms* werd berekend voor B, G, E en ν van Fe bij iedere druk apart. Ze wordt grafisch weergegeven in Figuur 4.17.



Figuur 4.17: *rms*-waarden voor de verhoudingen $\frac{X_{NMA}}{X_{poly}}$ van Fe, waarbij X een elastische eigenschap voorstelt

De Poissonratio is bij de NMA-berekeningen iets groter dan bij de polynoomfits bij de laagste twee drukken, maar bij 345 GPa is ze net iets kleiner. Bij 0 GPa bedraagt de rms van B zo'n 70%, maar ze wordt steeds kleiner met stijgende druk (wat erop wijst dat het verschil tussen beide methodes groter wordt). Bij een druk van 345 GPa zijn de bulkmoduli via NMA-berekeningen slechts zo'n 50% van die bekomen via polynoomfits. In absolute waarden levert dit een verschil op van zo'n 700 GPa. De evolutie van G en E blijft echter redelijk stabiel in functie van de druk. Ook hier zijn de NMA-waarden ongeveer slechts de helft van de waarden bekomen via een polynoomfit.

De steeds grotere afwijkingen op de bulkmodulus kan men verklaren door zich te baseren op het kleiner worden van het volume van de eenheidscel bij stijgende druk. Zoals in bijlage B getabelleerd wordt, krimpt het volume per atoom van zo'n 10.5 \AA^3 naar zo'n 9 \AA^3 tot het een waarde van ongeveer 6.5 \AA^3 bereikt. Aangezien het volume drastisch kleiner geworden is, zullen er echter veel meer k-punten nodig zijn om eenzelfde nauwkeurigheid te bekomen. Dit aantal werd hier echter niet aangepast.

5 Conclusies

Het doel van deze masterthesis was om elastische eigenschappen van enkele ijzer-nikkellegeringen bij hoge drukken (grootteorde 100 GPa) te bepalen. Hiervoor werden enkele belangrijke kristalstructuren beschouwd: bcc, fcc, hcp en magnetische varianten van bcc en fcc.

Bij de convergentietesten werd aangetoond dat de keuze van de oorsprong voor het definiëren van een eenheidscel geen rol speelt. Ook blijken volume- en c/a -optimalisaties onafhankelijk van elkaar te zijn. Er zijn dus in totaal slechts twee zo'n verschillende optimalisaties nodig om een kristalstructuur van een welbepaald materiaal te relaxeren bij een gegeven druk. Ook werd getracht na te gaan of de keuze van de superceldimensies enige invloed heeft op de elastische eigenschappen bij het rekenen via normale-mode analyse. Hier kon echter geen besluit getrokken worden, daar er een veel hogere nauwkeurigheid van de instellingen vereist is (veel meer k -punten en een hogere *cut-off energy*). Wel werd er aangetoond dat de superceldimensies geen invloed hebben op de enthalpiewaarden bij verschillende drukken.

Het relaxeren van de eenheidscellen leverde interessante informatie op over ondermeer het enthalpieverloop in functie van de druk. Zo evolueert Fe van de meest energetisch stabiele bcc_{mag} -kristalstructuur bij 0 GPa naar hcp bij 345 GPa. Ni zal echter fcc_{mag} blijven, terwijl FeNi evolueert van bcc_{mag} naar fcc. Er zijn aanwijzingen dat ook Fe_7Ni een dichtste bolstapeling zal aannemen bij hoge drukken. Het verloop van de c/a -verhoudingen toonde aan dat deze vrijwel constant bleef bij de beschouwde drukken. Enkel die van de bcc- en bcc_{mag} -kristalstructuren varieerden aanzienlijk.

Een martensietovergang van bct_{mag} Ni toonde aan dat een stijgende druk ervoor zorgt dat de energiebarrière tussen een meta-stabiele en een stabiele kristalstructuur kleiner wordt. Het zal dus bij stijgende druk steeds minder energie vergen om van de meta-stabiele structuur over te gaan naar de stabiele.

Het magnetisch moment werd bij stijgende druk bovendien steeds kleiner en naderde naar nul. Dit betekent dat magnetisme geen rol speelt bij hoge drukken en dat men onder die omstandigheden enkel met niet-magnetische kristalroosters mag werken. *rms*-waarden die een vergelijking tussen de resultaten bekomen via WIEN2k en VASP kwantificeerden (enthalpie, c/a , volume en magnetisch moment) toonden aan dat beide DFT-pakketten zeer goed met elkaar overeenstemmen.

Vervolgens werden de Young's moduli, bulk- en schuifmoduli en de Poissonratio per kristalstructuur van Fe en Ni berekend in functie van de druk. Er werd aangetoond dat de relatieve Young's moduli en schuifmoduli quasi gelijk zijn. De elastische moduli van Fe blijken bij de beschouwde kristalstructuren groter dan die van FeNi te zijn, terwijl deze moduli van Ni kleiner zijn. Voor de Poissonverhouding geldt net het tegenovergestelde. Voor de fcc's bij 0 GPa en 50 GPa liggen deze eigenschappen van FeNi nagenoeg perfect op de gemiddelde waarde van die van Fe en Ni. Deze conclusies gaan niet helemaal op voor Fe_7Ni . Hoewel de elastische eigenschappen van ijzer en nikkel bij lage druk ook mooi verdeeld zijn rondom de corresponderende parameters van Fe_7Ni , zal een drukverhoging dit patroon teniet doen. Fe_7Ni gedraagt zich bij hoge druk duidelijk als een ander materiaal waardoor het elastisch gedrag van Fe_7Ni niet zomaar verkregen kan worden door interpolatie van van de elastische eigenschappen van Fe en Ni. Hier zijn er expliciete berekeningen vereist.

Enkele experimentele data werden vergeleken met resultaten bekomen via een polynoomfit en een EOS-fit. Hierbij zijn de experimentele elastische eigenschappen telkens wat kleiner dan die bekomen via de polynoom- en EOS-fit. Het is wel merkwaardig dat een polynoomfit hier

waarden oplevert die dicht bij de experimentele data liggen vergeleken met een nauwkeurigere EOS-fit.

Het berekenen van *rms*-waarden voor verhoudingen van B , G , E en ν bekomen via een polynoomfit en normale-mode analyse toonden aan dat de NMA-berekeningen hier inderdaad niet nauwkeurig genoeg waren. De waarden via NMA waren namelijk grofweg half zo groot als die bekomen via een polynoomfit. De Poissonverhoudingen komen echter wel goed overeen. Tevens blijken de *rms*-waarden van B te zakken van zo'n 70% naar circa 50% wanneer de druk verhoogd wordt waardoor de afwijkingen tussen NMA en polynoomfits dus groter worden. Dit kan verklaard worden op basis van het aantal vereiste k -punten. Een toename aan druk zal immers steeds kleinere eenheidscellen opleveren waardoor het aantal k -punten nog meer opgedreven zou moeten worden.

6 Vooruitzicht

De mogelijkheden voor dit onderwerp zijn nog legio. Vooreerst kan men nog elastische parameters berekenen van andere kristalstructuren (meer bepaald *stacking fault structures*). Ook een grotere variatie in ijzer-nikkelconcentratie kan toegepast worden. Hoe groter het verschil in concentratie, hoe groter het atomen per eenheidscel zal worden zodat de berekeningen meer reken capaciteit zullen vereisen. Dit is ook het geval indien men nog kleine concentraties aan onzuiverheden in rekening zou brengen zoals zwavel of zuurstof.

Daarnaast zou het interessant zijn de NMA-berekeningen op punt te zetten. Zoals reeds vermeld werd moet de *cut-off energy* opgedreven worden naar zo'n 600 eV in VASP en moet het aantal k-punten drastisch verhoogd worden (er werd hier gewerkt met 23^3 k-punten, maar dit blijkt ruim onvoldoende te zijn).

Transversale en longitudinale voortplantingssnelheden van de elastische golven in het materiaal zouden ook nog kunnen bepaald worden. Zoals vermeld in de inleiding zijn deze golven afhankelijk van de dichtheid van het medium en hangen ze ook af van elastische eigenschappen (zie Tabel 2.2). Dit kan diepere inzichten omtrent het elastisch gedrag van de beschouwde materialen verschaffen.

Tot slot zou het zeer nuttig zijn ook temperatuursberekeningen uit te voeren, aangezien de temperatuur in de binnenkern van de Aarde zo'n 5000 K à 6500 K bedraagt. Deze aanpak vereist de introductie van fononen. Met de druk binnen het interval van 0 GPa tot 345 GPa kan ook nog wat gevarieerd worden, zodat meer datapunten kunnen onderzocht worden en eventueel diepere verbanden kunnen gevonden worden. Het opdrijven van de druk is ook interessant zodat men dan zwaardere exoplaneten kan beschouwen.

Bijlagen

A Aangewende DFT-softwarepakketten

De aangewende DFT-pakketten in deze thesis zijn VASP^{III} en WIEN2k. Hieronder volgt een beknopte bespreking van de nodige bestandstypes en de belangrijkste parameters die beide methodes vereisen. Voor instellingen die hier niet aan bod komen, werden de standaardwaarden gekozen. Voor een volledige beschrijving van deze softwarepakketten, kan men zich wenden tot de handleidingen.^[32,42]

A.1 VASP

De vier nodige inputbestanden bij iedere VASP-berekening worden hieronder eerst besproken.

- **POSCAR**

De POSCAR bevat informatie over de eenheidscel waarop de berekeningen gebeuren. Een voorbeeld van een Fe₇Ni-legering in de kristalstructuur wordt in Figuur A1 getoond.

```
FeNi8
4.918889709
 1  0  0
-0.5  0.866025404  0
 0  0  0.792741786
Fe Ni
7 1
direct
0.5 0 0
0 0.5 0
0.5 0.5 0
0.166667 0.833333 0.5
0.166667 0.333333 0.5
0.666667 0.833333 0.5
0.666667 0.333333 0.5
0 0 0
```

Figuur A1: Voorbeeld POSCAR

De eerste lijn is een naam die men aan de structuur geeft en zal dus op zich de resultaten niet beïnvloeden. De tweede lijn bevat een schalingsfactor. Dit getal wordt dan automatisch vermenigvuldigd met de 3x3-matrix eronder die de assen van de eenheidscel definieert. De coördinaten van de drie assen worden gerefereerd ten opzichte van een cartesisch assenstelsel. De gebruikte eenheid van lengte is hier de Ångström. Vervolgens wordt aangegeven hoeveel atomen van een bepaald element in de eenheidscel zitten. Hun coördinaten gerefereerd ten opzichte van de zojuist gedefinieerde assen worden daaronder ingevoerd.

- **POTCAR**

In de POTCAR zitten de nodige gegevens van de toegepaste pseudopotential of de beschrijving van de projectoren van de PAW-methode. Een POTCAR heeft telkens betrekking op één element. Voor Fe werd in deze scriptie telkens de *PAW_PBE^{IV} Fe_sv*

^{III}Vienna Ab initio Simulation Package

^{IV}PBE staat voor Perdew-Burke-Ernzerhof en geeft een welbepaalde uitdrukking aan de *enhancement factor* in (2.11). Meer informatie hierover vindt men in de VASP-handleiding of^[43]

(23/7/2007) toegepast. Voor Ni werd de *PAW_PBE Ni* (2/8/2007) gebruikt. Indien men op een systeem bestaande uit meerdere atoomsoorten berekeningen wil loslaten (zoals hier bij bijvoorbeeld FeNi), dient men de POTCARs van beide elementen samen te voegen in één nieuwe POTCAR.

- **KPOINTS**

Zoals in sectie 2.3 werd uitgelegd, werkt men bij periodieke structuren beter via het reciproke rooster dan in de directe ruimte. Bij een numerieke evaluatie is het onmogelijk om ieder punt in de eerste Brillouinzone in rekening te brengen. Daardoor wordt deze zone opgedeeld in een aantal discrete k-punten. In het KPOINTS-bestand vindt men dit aantal k-punten die men wenst te gebruiken. Een lager aantal zal resulteren in een kleinere rekentijd, maar de fout kan groot zijn. Daarom is het nodig een optimaal aantal te vinden. Hier werd gewerkt met 23^3 k-punten voor een eenheidscel. Indien men berekeningen doet op supercellen (sectie 3.3), kan men dit aantal reduceren zonder een noemenswaardige grotere fout te genereren. Voor bijvoorbeeld een $2 \times 2 \times 2$ -supercel werd het aantal k-punten op 11^3 ingesteld^V.

Bezit het systeem enige vorm van symmetrie, dan kan het aantal k-punten gereduceerd worden. Enkel met k-punten die gelegen zijn in het irreducibele^{VI} gedeelte van de Brillouinzone wordt effectief gewerkt. Uiteraard wordt dan bij de berekeningen het aantal werkelijke k-punten dat een irreducibel k-punt vertegenwoordigt dan nog in rekenschap gebracht.

- **INCAR**

De INCAR bevat de overige parameters die men wil instellen. Wordt een bepaalde parameter niet gedefinieerd in de INCAR, dan worden ze automatisch op de standaardwaarden ingesteld.

De belangrijkste output-bestanden die hier gebruikt werden zijn:

- **CONTCAR**

De CONTCAR heeft dezelfde structuur als de POSCAR. In dit bestand wordt de 3×3 -matrix uitgeschreven met de coördinaten van de vectoren die de gerelaxeerde eenheidscel opbouwen. Ook de posities van de gerelaxeerde atomen in dit coördinatenstelsel worden weergegeven.

- **OUTCAR**

Uit de OUTCAR kunnen ondermeer de totale enthalpie, het totale magnetisch moment en de elasticiteitstensor (sectie 2.6.1) gehaald worden. Deze eigenschappen worden na elke ionische stap uitgeschreven. Enkel die bij de laatste stap zullen dus gebruikt worden.

Hieronder volgt een overzicht van de persoonlijk ingestelde parameterwaarden in de INCAR^{VII}.

^VDe benaderde halvering van 23 naar 11 kan als volgt begrepen worden; twee keer langere zijden in het directe rooster resulteren in een halvering van de corresponderende k-vectoren. Hierdoor is de nodige samplefrequentie per k-vector van een $2 \times 2 \times 2$ -supercel de helft van die van een eenheidscel.

^{VI}In iedere inleidende cursus *representatietheorie* komt dit ongetwijfeld aan bod.^[44]

^{VII}Een beschrijving wat deze parameters precies betekenen, vindt men gemakkelijk terug in de handleiding.^[42]

ISMEAR	1	
SIGMA	0.02	
ISTART	1	
ICHARG	1	
EDIFF	1E-6	
ENCUT	480	
ENAU	1960	
PREC	Accurate	
LREAL	.FALSE.	
ADDGRID	.TRUE.	
IBRION	2	Relaxatie
	6	NMA
NSW	50	Relaxatie
	1	NMA
ISIF	6	Relaxatie
	3	NMA
PSTRESS	500	50 GPa
	3450	345 GPa
NFREE	2	NMA
POTIM	0.01	NMA
NWRITE	3	NMA

Tabel A1: Overzicht handmatig ingestelde parameterwaarden in de INCAR

A.2 WIEN2k

In wat volgt worden de bestandstypes als **.extensie* genoteerd, waarbij *** een willekeurige bestandsnaam voorstelt. Opnieuw worden eerst de gebruikte input-bestanden besproken:

- **.cif*

```

data_
_cell_length_a          2.465706
_cell_length_b          2.465706
_cell_length_c          3.910826
_cell_angle_alpha       90.000000
_cell_angle_beta        90.000000
_cell_angle_gamma       60.000000
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number  1
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  1  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Fe  0.000000  0.000000  0.000000
Fe  0.333333  0.333333  0.500000

```

Figuur A2: Voorbeeld **.cif*

Analoog aan de POSCAR bij VASP bevat **.cif* de nodige informatie over de eenheids-cel. Hoewel WIEN2k dit bestandstype niet vereist om berekeningen uit te voeren, werd er toch gebruik van gemaakt. Het is enerzijds zeer eenvoudig om een welbepaalde eenheids-cel aan te maken en anderzijds vindt men tal van **.cif*-bestanden in databases.^[45]

De lengte van de roosterparameters en de hoeken die ze vormen, worden eerst gespecificeerd (lengte opnieuw in Ångström en de hoeken in graden). Helemaal onderaan het bestand dient men nog de atoomposities in functie van de roosterparameters in te voegen. De overige instellingen in de *.cif werden niet aangepast. Een voorbeeld van een *.cif vindt men in Figuur A2.

- *.struct

Via het commando *cif2struct* wordt de *.cif omgezet naar een *.struct. Beide bestandstypes bevatten aldus dezelfde informatie over de eenheidscel. Er dient wel benadrukt te worden dat hier de atomaire lengte-eenheid a_0 (≈ 0.529177 Å) gebruikt wordt. De hoeken worden nog steeds in graden uitgedrukt.

```

blebleble
H LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 4 187 P-6m2
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
9.319018 9.319018 7.390390 90.000000 90.000000 120.000000
ATOM 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT=15
Ni1 NPT= 781 R0=0.0005000 RMT=1.70000 Z: 28.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM 2: X=0.50000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 3 ISPLIT=15
2: X=0.00000000 Y=0.50000000 Z=0.00000000
2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.00000000
Fe1 NPT= 781 R0=0.0005000 RMT=1.70000 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM 3: X=0.16666667 Y=0.83333333 Z=0.50000000
MULT= 3 ISPLIT=15
3: X=0.16666667 Y=0.33333333 Z=0.50000000
3: X=0.66666667 Y=0.83333333 Z=0.50000000
Fe2 NPT= 781 R0=0.0005000 RMT=1.70000 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM 4: X=0.66666667 Y=0.33333333 Z=0.50000000
MULT= 1 ISPLIT=15
Fe3 NPT= 781 R0=0.0005000 RMT=1.70000 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000

12 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
1
0-1 0 0.00000000
1-1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
2
-1 1 0 0.00000000
-1 0 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
3

```

Figuur A3: Voorbeeld *.struct

Figuur A3 is een voorbeeld van een *.struct voor een Fe_7Ni -legering in de hcp-kristalstructuur. De eerste lijn bevat een willekeurige naam die men aan het bestand geeft. De H op de tweede lijn geeft aan dat het hier om een hexagonaal kristal gaat^{VIII}, terwijl $187 P - 6m2$ informatie verstrekt over de ruimtgroep.^[46] De vierde lijn bevat de roosterconstanten en de hoeken die ertussen gevormd worden. Daaronder worden vervolgens de non-equivalente ionen opgesomd. Bij elk ion wordt aangegeven welke coördinaten ze in de eenheidscel hebben, wat hun multipliciteit is en hoe groot de straal van de *muffin-tin sphere* (zie sectie 2.1.6) is. Deze RMT kan aangepast worden via het commando *setrmt_lapw* en werd in deze thesis nagenoeg altijd op $1.7 a_0$ gezet voor zowel Fe als Ni. De *local rotation matrix* transformeert het globale coördinatensysteem naar een lokaal systeem horend bij het desbetreffende ion. Deze worden uitgeschreven, net als de symmetrieoperaties horende bij de ruimtgroep. Laatstgenoemde worden verkregen via het com-

^{VIII}Staat hier P , dan betekent dit dat men te maken heeft met een primitief rooster uitgezonderd de hexagonale structuur. F en B zullen logischerwijze voor fcc en bcc staan.

mando x sgroup.

Het belangrijkste output-bestand was hier de *.scf. *scf* wijst hier op de verschillende stappen van de *self-consistent field*-cyclus. Voor iedere stap worden hier onder andere de totale energie (in Ry), het volume van de eenheidscel (in a_0^3) en het totale magnetische moment (in μ_B) uitgeschreven. Opnieuw zijn dus enkel de geconvergeerde waarden in de laatste stap van belang.

B Optimale celdimensies en bijhorende enthalpie- en magnetisch momentwaarden

In deze bijlage worden zes verschillende kenmerken van de atomen binnen de eenheidscel, alsook de eenheidscel zelf, opgelijst. a en c zijn de roosterconstanten van de eenheidscel, waarbij c/a hun verhouding is. V is het volume van de eenheidscel dat toebehoort aan één atoom. Tenslotte zijn H en μ de enthalpie en het magnetisch moment (beiden per atoom). H is hier een getal met als referentieniveau de enthalpie bij hcp. Zo kan men vlug zien welke kristalstructuur het energetisch meest stabiel is bij een gegeven druk.

B.1 WIEN2k

		Fe					
		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.8826	2.5311	10.5157	0.8781	0.298	0
	bcc _{mag}	2.8327	2.8359	11.3774	1.0011	-0.154	2.167
	fcc	3.4503	3.4518	10.2730	1.0004	0.006	0
	hcp	2.4619	3.8937	10.2192	1.5816	0	0
50 GPa	bcc	2.7409	2.4417	9.1717	0.8908	0.443	0
	bcc _{mag}	2.6760	2.6764	9.5828	1.0002	0.173	1.958
	fcc	3.3042	3.3048	9.0200	1.0002	0.093	0
	hcp	2.3554	3.7381	8.9801	1.5871	0	0
345 GPa	bcc	2.4471	2.2176	6.6400	0.9062	0.654	0
	bcc _{mag}	2.4661	2.1927	6.6676	0.8891	0.601	0.708
	fcc	2.9744	2.9736	6.5767	0.9997	0.135	0
	hcp	2.1178	3.3777	6.5597	1.5949	0	0
		Ni					
		a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.9028	2.5904	10.9135	0.8924	0.002	0
	fcc	3.5103	3.5168	10.8338	1.0018	-0.051	0
	fcc _{mag}	3.5140	3.5182	10.8610	1.0012	-0.111	0.637
	hcp	2.4741	4.0967	10.8587	1.6558	0	0
50 GPa	bcc	2.7155	2.5011	9.2216	0.9210	0.031	0
	fcc	3.3251	3.3226	9.1840	0.9993	-0.037	0
	fcc _{mag}	3.3285	3.3284	9.2190	1.0000	-0.084	0.584
	hcp	2.3418	3.8768	9.2060	1.6555	0	0
345 GPa	bcc	2.3579	2.3522	6.5390	0.9976	0.045	0
	fcc	2.9675	2.9657	6.5291	0.9994	-0.058	0
	fcc _{mag}	2.9670	2.9721	6.5407	1.0017	-0.071	0.490
	hcp	2.0987	3.4645	6.6077	1.6508	0	0

		FeNi					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.9224	2.5133	10.7205	0.8600	0.171	0
	bcc_{mag}	3.0161	2.5505	11.6008	0.8456	-0.148	1.713
	fcc	3.4694	3.5052	10.5477	1.0103	-0.004	0
	hcp	2.4715	4.0019	10.5852	1.6192	0	0
50 GPa	bcc	2.7573	2.4243	9.2160	0.8792	0.212	0
	bcc_{mag}	2.8255	2.4267	9.6865	0.8589	0.083	1.581
	fcc	3.3069	3.3343	9.1156	1.0083	-0.006	0
	hcp	2.3523	3.8069	9.1213	1.6184	0	0
345 GPa	bcc	2.4313	2.2340	6.6029	0.9188	0.323	0
	bcc_{mag}	2.4279	2.2402	6.6025	0.9227	0.323	0.0000
	fcc	2.9660	2.9848	6.5643	1.0063	-0.012	0
	hcp	2.1068	3.4164	6.5663	1.6216	0	0

		Fe₇Ni					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.8941	2.5222	10.5631	0.8715	0.416	0
	bcc_{mag}	2.8598	2.8657	11.7186	1.0020	0	2.320
	fcc	3.4527	3.4659	10.3293	1.0038	0.169	0
	hcp	2.4657	3.9108	10.2956	1.5861	0.118	0
50 GPa	bcc	2.7484	2.4303	9.1788	0.8842	0.211	0
	bcc_{mag}	2.6633	2.6992	9.5725	1.0135	0	1.759
	fcc	3.3020	3.3166	9.0402	1.0044	-0.093	0
	hcp	2.3569	3.7476	9.0147	1.5900	-0.152	0
345 GPa	bcc_{mag}	2.4630	2.1939	6.6547	0.8908	0	0.572
	fcc	2.9692	2.9817	6.5720	1.0042	-0.434	0

B.2 VASP

		Fe					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.8789	2.5157	10.4251	0.8738	0.374	0
	bcc_{mag}	2.8239	2.8261	11.2681	1.0008	-0.064	2.181
	fcc	3.4405	3.4417	10.1848	1.0003	0.081	0
	hcp	2.4551	3.8817	10.1312	1.5811	0	0
50 GPa	bcc	2.7403	2.4271	9.1130	0.8857	0.447	0
	bcc_{mag}	2.6714	2.6747	9.5443	1.0012	0.191	1.954
	fcc	3.2973	3.2978	8.9637	1.0001	0.596	0
	hcp	2.3524	3.7295	8.9367	1.5854	0	0
345 GPa	bcc	2.4434	2.2141	6.6093	0.9062	0.657	0
	bcc_{mag}	2.4574	2.1964	6.6316	0.8938	0.614	0.682
	fcc	2.9696	2.9689	6.5453	0.9998	-0.861	0
	hcp	2.1157	3.3714	6.5345	1.5935	0	0

		Ni					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.9001	2.5889	10.8873	0.8927	0.024	0
	fcc	3.5082	3.5129	10.8088	1.0013	-0.027	0
	fcc_{mag}	3.5155	3.5187	10.8714	1.0009	-0.083	0.614
	hcp	2.4737	4.0949	10.8499	1.655	0	0
50 GPa	bcc	2.6987	2.5245	9.1932	0.9355	0.030	0
	fcc	3.3219	3.3197	9.1580	0.9993	-0.036	0
	fcc_{mag}	3.3253	3.3252	9.1919	1.0000	-0.077	0.591
	hcp	2.3415	3.8674	9.1811	1.6517	0	0
345 GPa	bcc	2.3562	2.3506	6.5247	0.9976	0.036	0
	fcc	2.9659	2.9642	6.5185	0.9994	-0.059	0
	fcc_{mag}	2.9653	2.9699	6.5284	1.0016	-0.066	0.410
	hcp	2.0903	3.4499	6.5275	1.6504	0	0

		FeNi					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.9166	2.5081	10.7325	0.8600	0.172	0
	bcc_{mag}	3.0075	2.5520	11.5414	0.8485	-0.146	1.720
	fcc	3.4620	3.6985	11.0824	1.0683	0.019	0
	hcp	2.4637	3.9929	10.4945	1.6207	0	0
50 GPa	bcc	2.7538	2.4210	9.1797	0.8791	0.213	0
	bcc_{mag}	2.8184	2.4198	9.6103	0.8586	0.081	1.576
	fcc	3.3009	3.4821	9.4849	1.0549	0.019	0
	hcp	2.3481	3.8012	9.0753	1.6188	0	0
345 GPa	bcc	2.4304	2.2330	6.5948	0.9188	0.328	0
	bcc_{mag}	2.4270	2.2392	6.5948	0.9226	0.328	0.000
	fcc	2.9614	3.1146	6.8288	1.0517	-0.014	0
	hcp	2.1040	3.4177	6.5510	1.6244	0	0

		Fe₇Ni					
		a [Å]	c [Å]	V [Å³]	c/a	H [eV]	μ [μ_B]
0 GPa	bcc	2.8840	2.5184	10.4737	0.8732	0.297	0
	bcc_{mag}	2.8394	2.8738	11.5841	1.0121	-0.106	2.315
	fcc	3.4420	3.4737	10.2889	1.0092	0.050	0
	hcp	2.4594	3.8994	10.2133	1.5855	0	0

C Elastische eigenschappen

In deze bijlage worden alle elastische constanten en eigenschappen uitgedrukt in GPa, behalve de dimensieloze Poissonverhouding ν .

C.1 WIEN2k (polynoomfit)

		Fe									
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	-82.1	654.1	219.7	404.5	92.1	151.0	269.7	10.2	30.1	0.48
	bcc_{mag}	271.7	143.4	147.7	275.2	107.9	103.3	188.5	89.2	231.0	0.30
	fcc	569.0	75.7	216.6	421.8	248.7	103.7	286.4	190.3	467.3	0.23
	hcp	524.4	194.0	142.9	603.1	176.7	-	290.2	181.9	451.3	0.24
50 GPa	bcc	70.0	941.1	400.5	652.5	160.4	251.0	475.2	51.0	147.8	0.45
	fcc	906.0	173.7	407.6	690.7	369.9	147.0	497.9	278.3	703.7	0.26
	hcp	875.3	330.5	283.9	965.2	247.6	-	501.4	274.7	696.8	0.27
345 GPa	bcc	568.0	2576.8	1343.8	1841.8	418.0	715.5	1500.7	157.8	457.5	0.45
	bcc_{mag}	1324.9	1817.2	1219.4	2058.1	647.1	868.3	1468.9	462.7	1256.1	0.36
	fcc	2484.0	766.5	1321.5	1926.6	850.6	306.0	1523.7	633.8	1669.9	0.32
	hcp	2705.8	1114.6	1019.1	2835.5	650.1	-	1617.0	758.8	1968.5	0.30
		Ni									
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	177.2	236.4	187.5	238.2	132.6	161	201.7	84.0	221.3	0.32
	fcc	348.1	113.4	173.0	257.7	111.7	40.9	208.1	85.8	226.3	0.32
	fcc_{mag}	367.5	90.5	150.0	281.6	133.8	73.5	199.7	110.0	278.7	0.27
	hcp	309.8	151.4	119.8	317.3	43.5	-	191.0	69.7	186.3	0.34
50 GPa	bcc	386.6	467.5	410.5	468.0	238.1	291.3	424.3	150.3	403.4	0.34
	fcc	652.3	248.0	376.5	509.4	200.7	62.1	424.0	146.9	395.1	0.34
	fcc_{mag}	689.1	211.4	353.9	541.9	237.0	110.3	417.6	183.6	480.4	0.31
	hcp	613.0	366.6	287.3	661.7	67.1	-	418.9	114.6	315.0	0.37
345 GPa	bcc	1461.9	1504.7	1486.6	1450.6	729.5	722.7	1481.1	429.4	1174.8	0.37
	fcc	2103.8	940.1	1371.4	1677.9	582.9	161.6	1472.4	412.3	1131.3	0.37
	fcc_{mag}	2215.5	866.6	1340.0	1739.2	670.1	191.0	1473.7	481.1	1301.7	0.35

		FeNi									
fcc		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	B	G	E	ν
	0 GPa	431.0	175.1	139.9	53.8	491.1	135.0	251.4	139.5	353.1	0.27
	50 GPa	768.0	361.2	276.3	86.6	870.2	203.3	470.4	221.5	574.3	0.30
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	172.7	313.2	197.8	335.7	175.5	204.8	233.2	109.3	283.6	0.30
	bcc_{mag}	146.5	245.2	128.7	298.3	83.5	126.0	177.4	64.5	172.6	0.34
	hcp	404.4	173.5	147.9	415.1	80.3	-	240.3	105.5	276.1	0.31
50 GPa	bcc	362.1	574.0	403.5	577.3	280.4	345.2	451.5	175.9	467.1	0.33
	bcc_{mag}	321.5	494.0	309.0	604.4	160.7	254.1	385.7	124.1	336.3	0.35
345 GPa	bcc	1263.6	1744.1	1453.8	1604.5	725.7	903.5	1492.8	436.3	1192.7	0.37

		Fe₇Ni									
fcc		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
	0 GPa	397.5	224.6	232.5	390.5	228.1	394.8	244.6	198.8	201.4	
	50 GPa	721.1	355.6	362.2	727.4	359.5	729.4	369.0	374.5	371.1	
	345 GPa	2012.5	1277.7	1305.2	1914.5	1259.3	1935.4	831.0	843.3	832.4	
fcc		B	G	E	ν						
	0 GPa	283.68	162.13	408.55	0.26						
	50 GPa	481.4	296.3	737.5	0.24						
	345 GPa	1505.2	636.0	1672.5	0.31						
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	-10.9	564.5	239.1	360.5	120.9	141.4	269.3	29.7	86.0	0.45
	bcc_{mag}	214.7	133.2	141.8	207.1	95.8	96.2	163.3	72.2	188.8	0.31

C.2 WIEN2k (EOS-fit)

Hieronder staan de verschillende bulkmoduli getabelleerd die berekend werden via een EOS-fit in WIEN2k.

Fe				Ni		
B	0 GPa	50 GPa	345 GPa	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	268.8	482.8	1503.8	198.5	422.1	1486.7
bcc_{mag}	189.1	-	1471.4	-	-	-
fcc	286.4	497.7	1523.0	204.1	423.3	1488.8
fcc_{mag}	-	-	-	208.1	418.2	1482.6
hcp	281.0	502.3	1521.7	203.2	417.8	-

FeNi				Fe ₇ Ni		
B	0 GPa	50 GPa	345 GPa	0 GPa	50 GPa	345 GPa
bcc	232.2	450.1	1493.5	258.3	-	-
bcc_{mag}	176.3	375.9	1492.9	164.9	378.0	1471.6
fcc	240.8	459.8	1507.0	274.4	489.8	1529.2
hcp	242.9	458.6	1516.2	276.2	-	-

C.3 VASP (NMA)

Fe											
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B	G	E	ν	
0 GPa	bcc	-111.8	649.6	201.9	401.7	80.8	102.8	221.4	-0.7	-2.2	0.50
	bcc_{mag}	296.4	146.8	147.5	294.1	104.2	105.3	131.0	61.6	159.9	0.30
	fcc	420.0	218.2	212.2	405.0	229.5	229.4	187.3	118.1	292.7	0.24
	hcp	530.9	157.3	130.2	598.5	166.6	-	189.4	89.4	231.8	0.30
50 GPa	bcc	-98.9	959.6	348.7	582.5	131.9	223.3	344.5	16.1	47.4	0.48
	bcc_{mag}	426.9	287.5	278.8	422.7	207.6	206.2	220.2	101.7	264.3	0.30
	fcc	627.8	294.6	297.9	628.8	344.1	343.9	271.3	181.9	445.9	0.23
	hcp	798.2	258.7	219.8	895.4	239.2	-	294.5	128.8	337.3	0.31
345 GPa	bcc	114.7	2260.2	985.3	1397.9	359.2	674.5	889.3	91.2	264.6	0.45
	bcc_{mag}	917.8	1472.2	847.8	1542.8	595.2	812.1	788.9	290.8	777.0	0.34
	fcc	1550.6	930.0	943.2	1556.3	816.4	821.9	761.5	409.9	1042.6	0.27
	hcp	2067.0	768.6	620.7	2253.4	553.2	-	788.8	306.0	813.0	0.33

		Ni									
		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	152.1	235.9	194.2	226.9	121.7	162.6	137.7	53.5	142.0	0.33
	fcc	257.3	174.7	173.8	257.6	109.1	111.3	134.7	55.2	145.7	0.32
	fcc_{mag}	285.9	154.3	153.9	286.2	130.5	132.4	132.1	70.2	178.9	0.27
	hcp	326.5	144.9	129.3	334.6	49.4	-	134.4	35.7	98.3	0.38
50 GPa	bcc	352.9	399.9	349.5	418.5	241.3	275.6	252.2	104.8	276.2	0.32
	fcc	462.2	321.2	322.9	462.2	198.4	197.5	245.8	97.9	259.2	0.32
	fcc_{mag}	498.7	306.2	306.0	498.3	234.3	234.5	246.8	119.4	308.5	0.29
	hcp	597.9	275.8	242.4	624.4	90.4	-	250.9	65.0	179.6	0.38
345 GPa	bcc	1164.5	1109.2	1105.5	1170.5	683.4	683.6	751.6	281.4	750.6	0.33
	fcc	1346.0	1030.8	1035.4	1349.9	566.0	564.2	758.7	268.0	719.4	0.34
	fcc_{mag}	1319.7	1027.5	1026.9	1326.2	625.6	632.9	750.5	291.1	773.4	0.33
	hcp	1778.0	881.6	769.0	1901.9	261.6	-	775.7	187.6	520.8	0.39

		FeNi									
		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B	G	E	ν
0 GPa	bcc	159.4	317.0	198.4	331.4	167.5	208.0	169.1	73.5	192.5	0.31
	bcc_{mag}	132.5	239.4	112.6	294.9	78.9	129.7	125.7	46.8	124.8	0.33
	fcc	395.1	133.8	178.8	334.8	171.8	90.4	150.6	80.3	204.5	0.27
	hcp	395.2	159.6	150.2	402.6	70.1	-	157.5	46.6	127.1	0.37
50 GPa	bcc	278.1	524.5	357.6	494.3	268.8	342.8	281.9	115.0	303.7	0.32
	bcc_{mag}	282.5	447.5	254.7	561.0	160.1	271.1	249.8	95.7	254.5	0.33
	fcc	663.3	224.5	321.3	552.3	279.8	132.1	256.4	127.0	327.1	0.29
	hcp	668.7	289.7	260.3	688.1	119.0	-	273.0	77.6	212.6	0.37
345 GPa	bcc	910.7	1356.4	1130.3	1226.0	719.7	877.1	790.0	296.0	789.5	0.33
	bcc_{mag}	904.1	1358.8	1136.5	1193.5	712.3	865.8	787.6	289.1	772.7	0.34
	fcc	1824.8	661.2	991.3	1476.5	727.8	298.6	734.0	315.2	827.2	0.31

Referenties

- [1] http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/publications/scientific_results/earth_science. Laatst geraadpleegd op 15 juli 2015.
- [2] <https://www.premedhq.com/transverse-and-longitudinal-waves>. Laatst geraadpleegd op 15 juli 2015.
- [3] S. Anzellini et al. Melting of iron at earth's inner core boundary based on fast x-ray diffraction. *Science*, 340:464–466, 2013.
- [4] A. B. Belonoshko et al. An ab initio molecular dynamics study of iron phases at high pressure and temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 2011.
- [5] <http://www.astronomynotes.com/solarsys/s8.htm>. Laatst geraadpleegd op 15 juli 2015.
- [6] http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Lower's_Chem1/04._Atoms_and_the_Periodic_Table/The_Quantum_Atom. Laatst geraadpleegd op 14 juli 2015.
- [7] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Quantum Mechanics*. Pearson Education Limited, Harlow, England, second edition, 2000.
- [8] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Pearson Education Limited, Harlow, England, second edition, 2003.
- [9] J. J. Sakurai & J. J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Pearson Education Limited, Harlow, England, second edition, 2010.
- [10] <http://www.cmth.ph.ic.ac.uk/people/p.haynes/thesis/node13.html>. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [11] M. Born & J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. http://www.ulb.ac.be/cpm/people/scientists/bsutclif/bornopn_corr.pdf, 1927. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [12] http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_ppr/node12.html. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [13] http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_mcg/node11.html. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [14] <http://www.britannica.com/science/Pauli-exclusion-principle>. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [15] C. Mudry. Lecture 7: Jellium model for electrons in a solid: Part i. <http://www.psi.ch/cmt/TEACHINGBoard/SPRING10-lecture07.pdf>, 2010. Laatst geraadpleegd op 16 juli 2015.
- [16] http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_prt/node25.html. Laatst geraadpleegd op 10 juli 2015.
- [17] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>).

- [18] http://cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_dlg/node21.html. Laatst geraadpleegd op 16 juli 2015.
- [19] S. Cottenier et al. Crystal structure prediction for iron as inner core material in heavy terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 312:237–242, 2011.
- [20] T. Ishikawa et al. Stacking-disordered phase of iron in the earth’s inner core from first principles. *Physical Review B*, 83:212101, 2011.
- [21] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superelasticity/martensitic_crystallography.php. Laatst geraadpleegd op 4 augustus 2015.
- [22] L. Stixrude. Structure of iron to 1 Gbar and 40 000 K. *Physical Review Letters*, 108:055505, 2012.
- [23] C. Cayron. One-step theory of fcc-bcc martensitic transformation. <http://arxiv.org/pdf/1211.0495.pdf>. Laatst geraadpleegd op 4 augustus 2015.
- [24] http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2013_cd/tutorials/eos/eos_tut.html. Laatst geraadpleegd op 29 juli 2015.
- [25] http://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/eos.html. Laatst geraadpleegd op 29 juli 2015.
- [26] <http://mathworld.wolfram.com/PositiveDefiniteQuadraticForm.html>. Laatst geraadpleegd op 29 juli 2015.
- [27] <http://phycomp.technion.ac.il/~phsorkin/thesis/node5.html>. Laatst geraadpleegd op 29 juli 2015.
- [28] S. Cottenier. Elastic constants, 2013. *Cursus Computational Materials Physics*, Universiteit Gent.
- [29] <http://geoweb.princeton.edu/research/MineralPhy/suminoanderson84.pdf>. Laatst geraadpleegd op 5 augustus 2015.
- [30] ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications*, 184:1861-1873, 2013.
- [31] R. Golesorkhtabar et al. Elastic: A universal tool for calculating elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications*, 184:1861–1873, 2013.
- [32] P. Blaha et al. *User’s Guide, WIEN2k_13.1*. Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna, Austria, 2013.
- [33] G. Kresse & J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558, 1993.
- [34] G. Kresse & J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251, 1994.
- [35] G. Kresse & J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996.
- [36] G. Kresse & J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Comput. Mat. Sci.*, 54:11169, 1996.
- [37] http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/Volume_vs_energy_volume_relaxations_Pulay_Stress.html. Laatst geraadpleegd op 27 juli 2015.

- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k*, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [39] V. Iota et al. Electronic structure and magnetism in compressed 3d transition metals. *Applied Physics Letters*, 90:042505, 2007.
- [40] M. Friák et al. Ab initio calculation of phase boundaries in iron along the bcc-fcc transformation path and magnetism of iron overlayers. *Physical Review B*, 63:052405, 2001.
- [41] H. M. Ledbetter & R. P. Reed. Elastic properties of metals and alloys, 1. iron, nickel and iron-nickel alloys. *J. Phys. Chem.*, 2:531–617, 1973.
- [42] G. Kresse et al. *VASP the GUIDE*. Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, 2013.
- [43] X. Xu & W. A. Goddard. The extended perdue-burke-ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. *Journal of Chemical Physics*, 121/9:4068–4082, 2004.
- [44] F. Callens, 2012. *Cursus Symmetriegroepen*, Universiteit Gent.
- [45] <http://www.crystallography.net>. Laatst geraadpleegd op 1 augustus 2015.
- [46] Th. Hahn. *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry*. Wiley, Hoboken, USA, first online edition, 2006.

