

Corso di Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie Geologiche

Chimica e Fisica della Terra

* * * * *

Tesi sperimentale:

*LA SOLUZIONE SOLIDA FE-SI IN CONDIZIONI DI ALTA PRESSIONE E ALTA
TEMPERATURA: UN APPROCCIO AB INITIO*

Laureando:

Angelo Taormina (0636850)

Relatore:

Prof. Marcello Merli

ABSTRACT

In questo lavoro di tesi è stata studiata la soluzione solida Fe-Si in condizioni di alta pressione ed alta temperatura attraverso un approccio ab initio, e nello specifico relativamente alle condizioni del nucleo terrestre; è stato inoltre effettuato il confronto tra la lega Fe-Si ordinata e quella disordinata i cui risultati sono in accordo con gli studi presenti in letteratura in merito alla lega oggetto di studio.

Questo abstract viene suddiviso in sei punti, ognuno dei quali riassume quanto descritto nella tesi di laurea.

1) NUCLEO TERRESTRE

In un primo momento, attraverso studi presenti nella letteratura scientifica, vengono discusse le condizioni (temperatura, pressione e densità) che sussistono nel nucleo terrestre, quindi i principali elementi che lo costituiscono ed eventuali soluzioni solide che si vengono a formare attraverso

diagrammi di fase ad alta pressione ed alta temperatura; quindi vengono proposte delle considerazioni sperimentali sulle relazioni di fase del Ferro e della lega Ferro-Nickel a pressioni superiori ai 300 GPa.

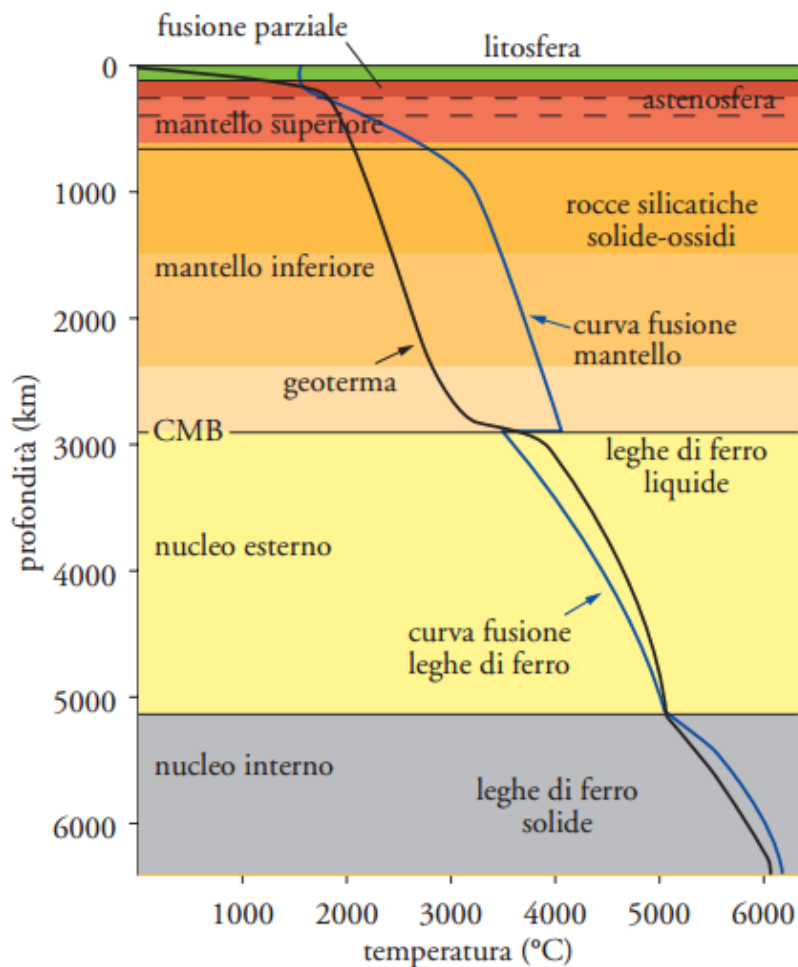


Fig. 1 – Struttura del nucleo

Occorre fare una premessa sulla classificazione degli elementi nell'ambito delle scienze planetarie, infatti gli elementi possono essere classificati in funzione della loro volatilità nella nebula solare ad una specifica pressione parziale.

Questa classificazione identifica gli Elementi Maggiori (per esempio Mg, Fe, Si e Ni), che sono intermedi tra i volatili e i refrattari, e assegna gli altri elementi meno abbondanti a dei gruppi sulla base della volatilità distinguendoli in

- Refrattari (temperatura di condensazione > 1250 K)

- Moderatamente Volatili (t.c. tra 1250 K e 600 K)

- Altamente Volatili (t.c. < 600 K)

a seconda della loro sequenza di condensazione dentro le fasi mineralogiche (metalli, ossidi e silicati) da parte di un gas raffreddato di composizione solare.

Il nucleo della Terra è prevalentemente composto da alcune leghe, tra cui le più importanti sono la Fe-Ni e la Fe-Si (quest'ultima tema centrale di questo lavoro di tesi); queste conoscenze sono state ormai validate dai numerosi dati sismici (velocità onde P, bulk modulus e densità), da osservazioni geodinamiche (il fatto che il nucleo sia un buon conduttore elettrico) e da limitazioni cosmochimiche (McDonough W. F. 1999).

The composition of the Earth's core.

H	600	Zn	0	Pr	0
Li	0	Ga	0	Nd	0
Be	0	Ge	20	Sm	0
B	0	As	5	Eu	0
C (%)	0.20	Se	8	Gd	0
N	75	Br	0.7	Tb	0
O (%)	0	Rb	0	Dy	0
F	0	Sr	0	Ho	0
Na (%)	0	Y	0	Er	0
Mg (%)	0	Zr	0	Tm	0
Al (%)	0	Nb	0	Yb	0
Si (%)	6.0	Mo	5	Lu	0
P (%)	0.20	Ru	4	Hf	0
S (%)	1.90	Rh	0.74	Ta	0
Cl	200	Pd	3.1	W	0.47
K	0	Ag	0.15	Re	0.23
Ca (%)	0	Cd	0.15	Os	2.8
Sc	0	In	0	Ir	2.6
Ti	0	Sn	0.5	Pt	5.7
V	150	Sb	0.13	Au	0.5
Cr (%)	0.90	Te	0.85	Hg	0.05
Mn	300	I	0.13	Tl	0.03
Fe (%)	85.5	Cs	0.065	Pb	0.4
Co	0.25	Ba	0	Bi	0.03
Ni (%)	5.20	La	0	Th	0
Cu	125	Ce	0	U	0

Concentrations are given in $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm), unless stated as "%," which are given in wt.%.

Fig. 2 – Composizione del nucleo

2) LEGA FE-NI E RETICOLI CRISTALLINI

Viene inoltre discussa brevemente la lega Fe-Ni, essendo tra le più studiate, del nucleo terrestre, con i relativi reticoli cristallini che in esso risultino stabili; i possibili reticoli strutturali degli elementi Fe e Ni proposti sono in particolare HCP (esagonale compatto) e BCC (cubico a corpo centrato), e un'ulteriore struttura del tipo FCC valida però a livello di mantello terrestre.

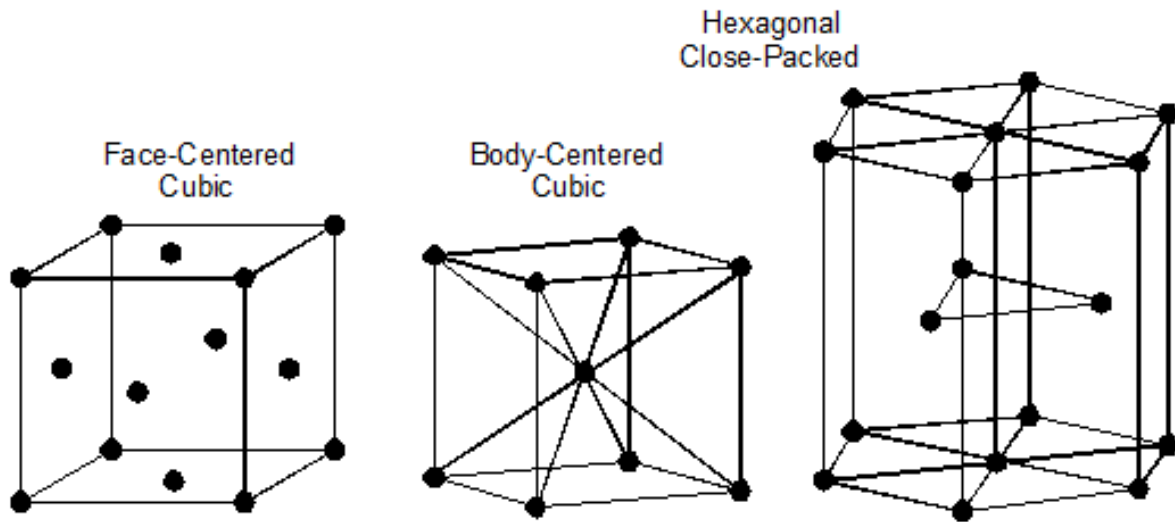


Fig. 3 – Reticoli cristallini relativi alla lega Fe-Ni

Dalla successiva figura 4 si nota come il ferro nella struttura HCP sia stabile in un ampio range di pressione e temperatura, mentre il ferro nella struttura BCC è stabile nelle condizioni del nucleo interno (linea blu tratteggiata), e il Fe di tipo BCC con il 10% di Ni nella lega invece si osserva sperimentalmente a 225 GPa e 3400 K (esagono blu); le curve di fusione del ferro (rombi rossi) ottenute tramite esperimenti di Shock Waves si trovano a temperature maggiori di quelle ottenute tramite la cella a diamante (linea tratteggiata nera).

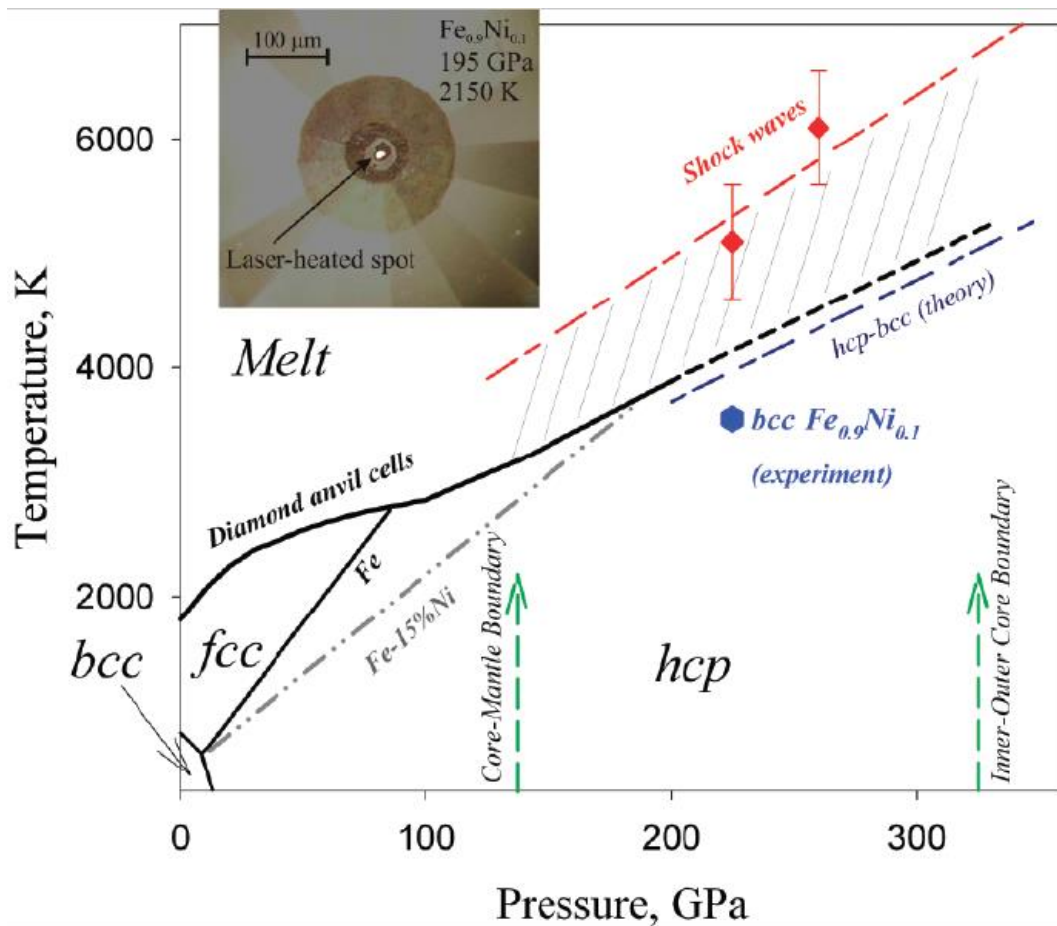


Fig. 4 – Stabilità dei reticoli per la lega Fe-Ni

3) SILICIURI DI FERRO

Si è visto in precedenza di come il silicio sia un elemento chimico importante dal punto di vista della % in peso nel nucleo; esso si legherebbe col ferro per formare i cosiddetti siliciuri di ferro.

Si è trovato che fra tutti i siliciuri di ferro studiati in letteratura (Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 ed FeSi_3) solo FeSi (il monosiliciuro) con struttura tipo CsCl è termodinamicamente stabile alle pressioni del nucleo interno, mentre gli altri sono instabili fino a scomporsi in $\text{Fe} + \text{FeSi}$ o $\text{FeSi} + \text{Si}$.

Dalla fig. 5 si vede come il monosiliciuro sia il più stabile fra tutti i possibili studiati, facendo registrare il più basso (ovvero il più negativo) valore di entalpia di formazione.

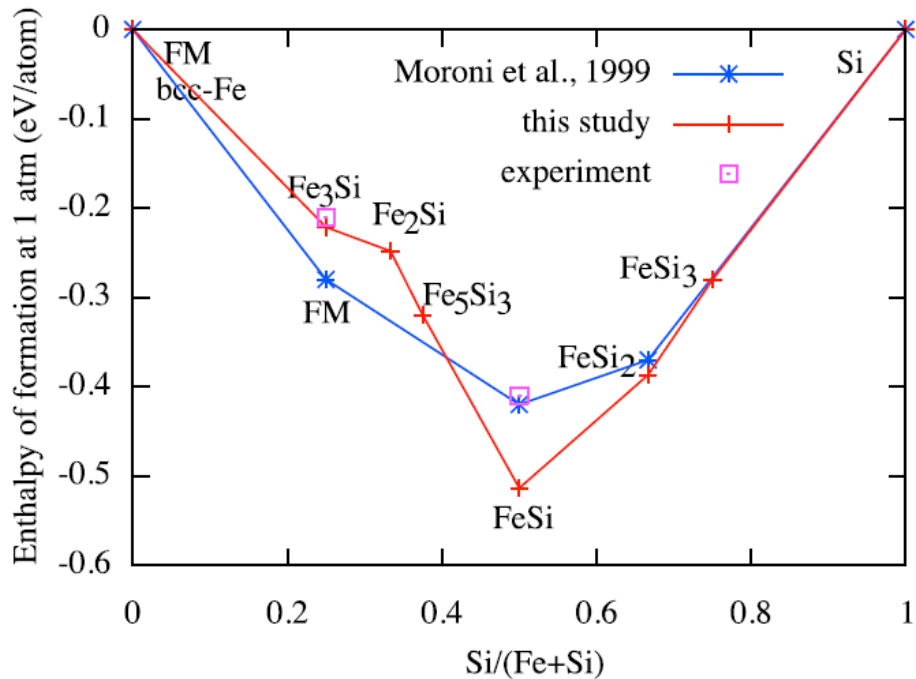


Fig. 5 – Stabilità di vari Siliciuri di Fe proposti in letteratura.

4) CRYSTAL

In questo lavoro di tesi è stato inoltre utilizzato il software Crystal; questo pacchetto esegue calcoli ab initio per lo stato fondamentale energetico, il gradiente energetico, la funzione d'onda elettronica e le proprietà dei sistemi periodici. Esso utilizza gli hamiltoniani Hartree-Fock e Kohn-Sham (che adottano un potenziale di scambio-correlazione in riferimento ai postulati della teoria DFT).

In egual misura vengono trattati i seguenti sistemi periodici: in 0 dimensione (molecole, 0D), in 1 dimensione (polimeri, 1D), in 2 dimensioni (slabs, 2D) e in 3 dimensioni (cristalli, 3D).

Il codice di Crystal si basa sulla teoria degli orbitali molecolari; questa teoria permette di determinare la struttura di una molecola non assegnando più gli elettroni ai legami chimici tra i singoli atomi, ma trattandoli come cariche che si muovono sotto l'influenza dei nuclei all'interno dell'intera molecola vengono assegnati agli orbitali molecolari Ψ .

Il file di input di Crystal è un text file di tipo ASCII (American Standard Code for Information Interchange, ovvero Codice Standard Americano per lo Scambio di Informazioni); questo file di input è indicato col filename “.d12”.

Il file input di Crystal è costituito da diverse sezioni, ovvero tre quelle importanti ai fini di questo lavoro:

a) titolo

b) geometria e tipo di calcolo

c) basis set

Mentre il file di output, che è il risultato della elaborazione dei dati immessi nell'input, possiede come estensione la dicitura “.out”.

Nell'input vengono immessi i dati relativi al numero atomico degli elementi considerati nei run (nel caso in esame relativamente agli elementi ferro e silicio), il numero di atomi equivalenti ed alcune keyword utili per l'ottimizzazione della geometria e della struttura periodica, ed inoltre il gruppo spaziale (qui è stata considerata la simmetria esagonale dell'Hexaferrum per le simulazioni delle soluzioni solide di cui si parlerà più avanti nell'abstract).

L'output ci restituisce oltre ai dati relativi alla geometria, come lati di cella, angoli tra i lati, coordinate frazionarie relativamente alla cella primitiva, volume e densità della cella primitiva, anche le due grandezze termodinamiche importanti ai fini di questo lavoro di tesi, ovvero Energia ed Entalpia.

5) GULP

Oltre a Crystal è stato utilizzato anche il software GULP (acronimo di General Utility Lattice Program); esso ha un ampio range di utilizzazione che va dalle simulazioni di calcoli per i solidi (3D), alle superfici (2D), ma anche ai gruppi in fase gassosa e ai difetti reticolari delle strutture cristalline.

La versione utilizzata in questa tesi di laurea presenta notevoli miglioramenti rispetto alle release precedenti; tra le features più importanti vi è sicuramente la ReaxxFF (reactive force field), una tipologia di ordine di legame basata sulla cosiddetta “force field” (la force field nel campo della modellistica molecolare si riferisce oltre che alla forma funzionale anche a dei set di parametri utilizzati per esprimere l'energia potenziale di un sistema di particelle, quali per esempio gli atomi).

Anche questo software si compone di file di input e di output; nel primo dei quali vengono inseriti i dati precedentemente calcolati con Crystal (quindi lati di cella, angoli tra questi lati, coordinate frazionarie degli atomi che costituiscono le leghe studiate, pressione e temperatura).

Ecco uno screenshot relativo al file di input:

```

free prop phonon
#
# Options:
#
cell
4.93000000 4.93000000 8.06400000 90.000000 90.000000 120.000000 0 0 0 0 0
fractional 16
SI -3.333333333333E-01 -1.666666666667E-01 1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE -3.333333333333E-01 -1.666666666667E-01 -3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI -3.333333333333E-01 3.333333333333E-01 1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE -3.333333333333E-01 3.333333333333E-01 -3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI 1.666666666667E-01 -1.666666666667E-01 1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE 1.666666666667E-01 -1.666666666667E-01 -3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI 1.666666666667E-01 3.333333333333E-01 1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE 1.666666666667E-01 3.333333333333E-01 -3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI -1.666666666667E-01 -3.333333333333E-01 -1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE -1.666666666667E-01 -3.333333333333E-01 3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI -1.666666666667E-01 1.666666666667E-01 -1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE -1.666666666667E-01 1.666666666667E-01 3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI 3.333333333333E-01 -3.333333333333E-01 -1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE 3.333333333333E-01 -3.333333333333E-01 3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
SI 3.333333333333E-01 1.666666666667E-01 -1.250000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
FE 3.333333333333E-01 1.666666666667E-01 3.750000000000E-01 0.00000000 1.00000 0.00 0 0 0
space
1
totalenergy -165.2294022376 eV
temperature 50.0 K
pressure 0.0 GPa

```

← parametri cella primitiva (lati, angoli)

coordinate frazionarie dei 16 atomi che compongono la molecola Fe 8 Si 8, ovvero la soluzione solida al 50%

temperatura e pressione utilizzate nel run di riferimento

Fig. 6 – Esempio di file input, relativo alla soluzione solida al 50%, ovvero la lega Fe₈Si₈

L'output del software ci restituirà le componenti energetiche utilizzate in questo lavoro di tesi, tra cui il contributo vibrazionale, l'energia libera di Gibbs e il termine entropico; di seguito uno screenshot esplicativo:


```

*****
*              GENERAL UTILITY LATTICE PROGRAM              *
*              Julian Gale                                  *
*              Nanochemistry Research Institute             *
*              Department of Chemistry                     *
*              Curtin University, Western Australia        *
*****
* Version = 4.0.1 * Last modified = 7th March 2012      *
*****
* single       - perform a single point run              *
* free_energy  - use Gibbs free energy instead of internal *
* property     - calculate properties for final geometry  *
* phonon       - calculate phonons for final geometry     *
*****
Job Started at 17:28.28 4th January 2017
Number of CPUs = 1

Total number of configurations input = 1

*****
* Input for Configuration = 1                             *
*****

Formula = Si8Fe8 formula chimica della
                molecola in esame

Components of free energy :

-----
Interatomic potentials = 1.24865110 eV
Monopole - monopole (real) = 0.00000000 eV
Monopole - monopole (recip)= 0.00000000 eV
Monopole - monopole (total)= 0.00000000 eV
Vibrational contribution = 0.16339587 eV
-----
Total free energy = 1.41204697 eV
-----
Total free energy = 136.2409 kJ/(mole unit cells)
-----

Phonon properties (per mole of unit cells): Temperature = 50.000 K
-----
Zero point energy = 0.181965 eV
Entropy = 0.000827 eV/K
          = 79.801381 J/(mol.K)
Helmholtz free-energy = 1.412047 eV
                  = 136.240935 kJmol-1 parametri
Free energy (equipartition) = 1.353773 eV termodinamici
- T*S (equipartition) = 0.001714 eV ricavati
Uvib (equipartition) = 0.103408 eV nell'esperimento
Mean kinetic energy = 0.163027 eV
Heat capacity - const volume = 0.000931 eV/K
                          = 89.824979 J/(mol.K)
-----

```

header del software
Gulp, con indicati i
calcoli eseguiti

Fig. 7 – Esempio di file output di GULP

6) RISULTATI E CONCLUSIONI

In sintesi, e per giungere alle conclusioni di questa tesi sperimentale, con l'ausilio del software Crystal sono state simulate le strutture della lega ordinata FeSi, degli end-member Hexaferrum ed Hexasilicon ed anche della soluzione solida a varie combinazioni degli end-member Fe e Si.

Per l'effettuazione di queste simulazioni con Crystal sono stati considerati i seguenti basis set:

- per il ferro: 86-411d41G
- per il silicio: 88-31G*

E' stato inoltre utilizzato il funzionale M06 per le energie di correlazione e di scambio con un valore di ibridizzazione di scambio Hartree-Fock pari al 4%.

Riguardo alla Lega Fe-Si disordinata, che rientra nelle soluzioni solide fra gli end-member Fe e Si, sono state effettuate le simulazioni considerando la supercella 2x2x2 su una media di circa 30 configurazioni, prendendo come riferimento la struttura dell'hexaferrum (gruppo di simmetria 194) e quindi la simmetria esagonale proprio come riportano numerosi studi presenti in letteratura.

I valori dell'energia per ogni struttura alle varie pressioni (da 0 a 400 GPa) sono stati pesati tenendo conto della molteplicità della corrispondente configurazione all'interno del cluster 2x2x2 considerato; per tutte le strutture considerate è stato calcolato il contributo di energia vibrazionale attraverso calcoli di lattice dynamics effettuati attraverso l'utilizzo di metodi semiempirici, ovvero con l'ausilio del software Gulp.

L'energia libera di Gibbs è stata calcolata sommando l'energia di reticolo statica (lattice energy), il termine entalpico e il contributo vibrazionale relativamente ad ogni temperatura scelta, come si può vedere dalla seguente formula:

$$G = E_{\text{lat}} + PV + E_{\text{vib}}$$

Successivamente sono stati calcolati i ΔG di mixing che vengono riportati nei grafici alla fine di questo abstract e che verranno discussi a proposito delle soluzioni solide; i ΔG di mixing sono stati calcolati attraverso le seguenti formule:

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}}$$

$$\text{dove } \Delta S_{\text{mix}} = -R[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$$

essendo R la costante universale dei gas, x la frazione molare di un componente e T la temperatura.

Per esempio, alla temperatura di 6000 kelvin, quindi nelle condizioni termiche del nucleo interno, sono stati ottenuto i seguenti dati:

T = 6000 K	x	ΔG P=0	ΔG P=100	ΔG P=200	ΔG P=300	ΔG P=400
	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.25	-22.531	-22.426	-40.400	-19.816	-17.679
	0.50	-32.097	-34.330	-52.500	-28.654	-25.119
	0.75	-28.057	-30.846	-44.162	-23.560	-19.589
	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 1 – Valori di ΔG relativi alla temperatura di 6000K, con indicate le frazioni molari (x).

E plottandoli in un grafico si ottiene:

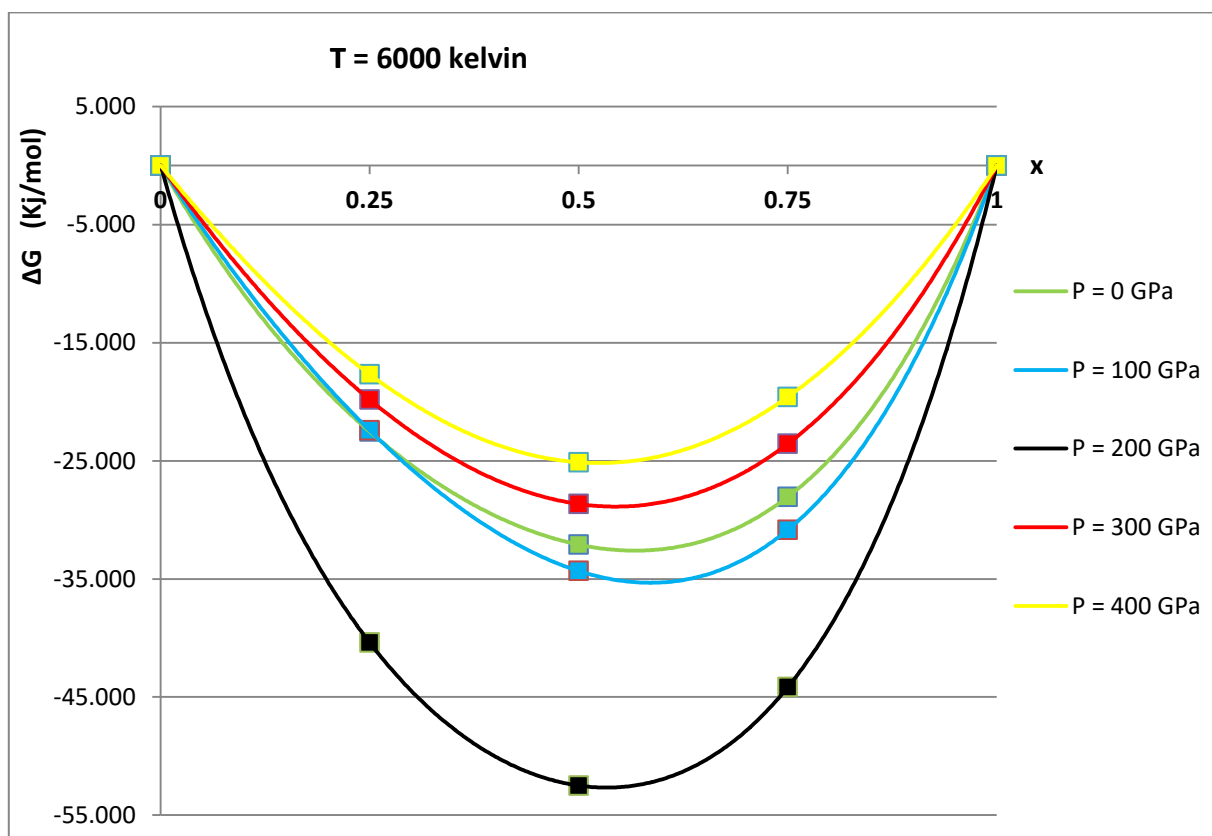


Grafico 1 - Plot dei valori di ΔG delle soluzioni solide alle varie composizioni relativo alla temperatura di 6000 K.

Come si evince da questa figura, il range di pressione entro cui la soluzione solida è maggiormente favorita è quello compreso tra 100 e 200 GPa, in quanto in questo range vengono registrati i valori di ΔG più negativi, arrivando fino a circa -55 kJ/mol.

E' stato inoltre possibile fare un confronto tra la lega ordinata e quella disordinata sempre relativamente al sistema Fe-Si, e anche in questo caso vengono riportati i dati relativi a $T = 6000$ K:

T = 6000 K	P (Gpa)	G ord (Ha/mol)	G disord (Ha/mol)
	100	-767.8441	-767.9344
	200	-767.6488	-767.9465
	300	-767.4730	-767.2944
	400	-767.3102	-767.0756

Tab. 2 – Valori di energia libera di Gibbs relativi alla lega ordinata e disordinata ($T = 6000$ K).

E di seguito il relativo grafico sempre a 6000 kelvin:

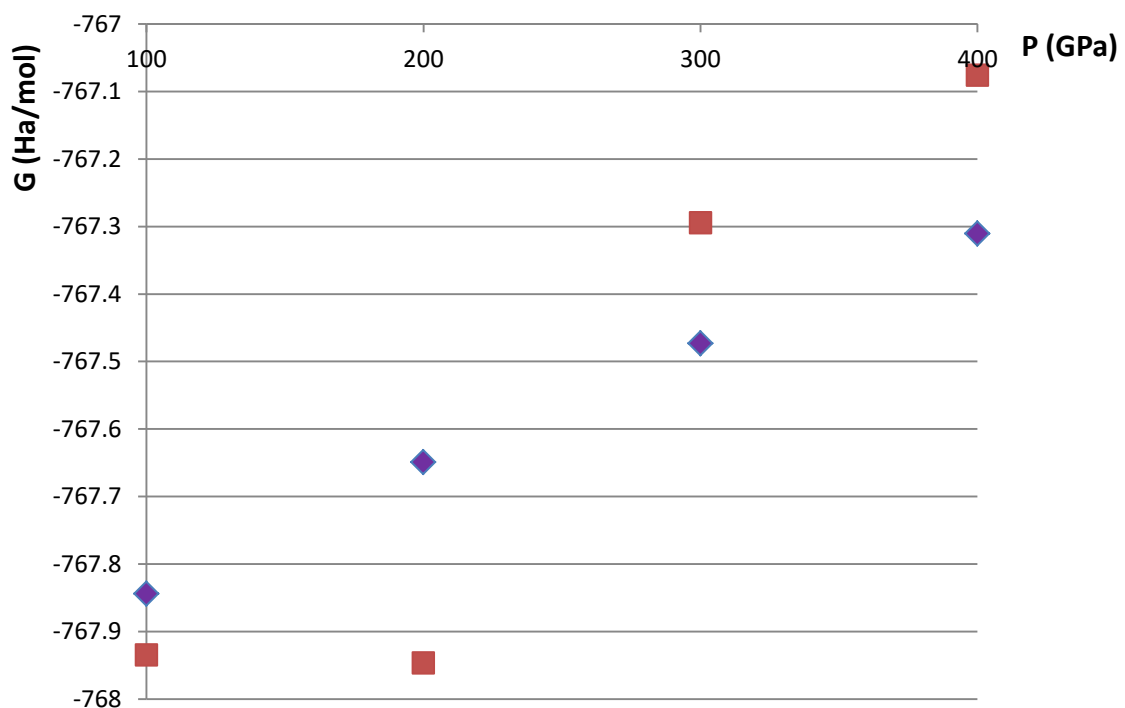


Grafico 2 – Confronto lega ordinata vs disordinata relativo al sistema Fe-Si (i quadrati indicano la lega disordinata, i rombi quella ordinata).

Questo confronto tra le energie libere di Gibbs della fase Fe-Si ordinata rispetto alla fase Fe-Si disordinata con $x = 0.5$ mostra che –effettivamente- la fase disordinata risulta essere più stabile tra 100 e 250 GPa circa, proprio come osservato in letteratura [Zhang e Oganov (2009). Iron silicides at pressures of the Earth's inner core].

- Per concludere, i risultati più salienti di questo lavoro sono stati le simulazioni delle strutture Ferro-Silicio ordinata e disordinata, Hexaferrum ed Hexasilicon, attraverso modelli quantomeccanici HF, a livello DFT, nel range di pressione 0-400 GPa e di temperatura 1000-6000 K.
- I risultati teorici ottenuti hanno messo in evidenza come la struttura disordinata della lega risulta essere sempre più stabile a tutte le T ma in un range di P da 100 a circa 250 GPa rispetto a quella ordinata.
- L'analisi degli andamenti dei ΔG di eccesso ha suggerito che la soluzione solida è sempre possibile e che il range di pressione tra 100 e 200 GPa è quello in cui la soluzione solida è più probabile, corroborando la considerazione fatta nel punto precedente.

Affinchè si abbia un quadro totale del sistema Fe-Si in condizioni di core sarà necessario completare queste analisi simulando la soluzione solida con simmetria cubica.