

Изменение уравнения состояния при структурном переходе от плоских ветвлений димеров Ti_2 к 3D-кластеру Ti_{13}

© В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, Т.В. Меньщикова

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

E-mail: nzaitsev@phys.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2007 г.)

На основании метода рассеянных волн вычислены уравнения состояния набора кластеров Ti_n ($n = 2-13$). Переход от димеров к объемным структурам рассмотрен как следствие последовательного снижения степени ангармонизма потенциала межатомного взаимодействия в кластерах.

PACS: 73.22.-f, 73.22.Dj

1. Введение

Нанокластеры представляют собой особое состояние вещества, занимающее промежуточное положение между атомами с молекулами и кристаллами. Это состояние наиболее удобно характеризовать типом электронной структуры, однозначно зависящей от атомной координации и потенциала, образующих наночастицу атомов. Задача такого рода может быть исследована в рамках формализма теории функционала электронной плотности [1,2]. Конечно, с ростом числа атомов в системе проблема минимизации полной энергии относительно всех атомных положений становится все менее разрешимой технически. Достаточно полный обзор результатов изучения структур малых кластеров дан в [3,4].

Расчеты показывают возможность образования у кластеров как структур, типичных для кристаллов, так и экзотических конфигураций вырожденных изомеров [3,5]. При этом пока не удается сформулировать сколь угодно четкие закономерности связи состава и структуры. Это касается и концепции магических чисел [6], не срабатывающей в кластерах атомов переходных элементов. Тем не менее последовательный рост числа атомов в кластере приводит, как показывает опыт, к высокосимметричному кристаллу с ОЦК-, ГЦК-, ГПУ-структурами.

В [7] было обнаружено соответствие свойств димеров хрома и малых кластеров Cr_n , структура которых связана [7] с внутри- и междимерными взаимодействиями. Есть основания полагать, что при переходе от кластера к объемному состоянию более выгодными могут оказаться не димеры, а образования или блоки, структура которых позволяет сконструировать типичные кластерные фрагменты ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-решеток.

Действительно, в [8] сравнением энергий ОЦК- и ГПУ-модификаций свободных кластерных фрагментов из 22 атомов 3d-металлов и их сплавов показано, что если такие фрагменты теряют структуру кристалла, то лишь из-за специфического кластерного потенциального эффекта. Явные признаки элемента, способного претендовать на управление структурой перехода

кластер—металл, обнаружились [9] при уменьшении числа атомов в подвергаемой полиморфному превращению частице титана с 22 до 13, когда центр симметрии частицы переместился из межатомного положения на центральный атом. Результаты [9] показывают, что вероятным вариантом полиструктурной организации свободных кластеров типа M_{13} , где M — металл, может выступать комбинация из плоских блоков атомов. Такой блок представляет собой шестиатомное кольцо, центрированное седьмым атомом. Легко видеть, что кольцо B и его треугольные элементы A, C (разориентированные относительно B на $\pi/3$) геометрически просто формируются в кластеры с атомной координацией ближайших соседей: ГПУ (ABA), ГЦК (ABC) и ОЦК ($B \perp B$) структур. В свою очередь B представляет собой слегка искаженный основной элемент базисной плоскости (110) в модели мартенситного превращения кристаллов [10]. Такой инвариантный атомный блок, как можно ожидать, возникает [7] на стадии энергетического отбора структур из способных образовываться посредством взаимодействия димеров. Это предположение удобно проверить на примере изучения структурных элементов, объединенных в свободный кластер Ti_{13} . Во-первых, этот кластер устойчив при обычных условиях в ABA - и ABC -модификациях [11], что соответствует структуре кристалла в основном состоянии [12]. Во-вторых, атомный объем в кластере лишь слегка ниже, чем в кристалле [11], несмотря на то что 92 % атомов кластера являются „поверхностными“. Все это, несомненно, подчеркивает общую роль элемента B в свойствах кластера, кристалла или его локальных объемов. В-третьих, титан удобен для исследования общих проблем связи структуры и электронного строения металлов, поскольку взаимодействующие атомы титана способны создавать ряд структур, включая „рыхлую“ ОЦК при высоких давлениях [12]. Действительно, 3d-орбитали титана существенно более делокализованы, чем 3d-орбитали элементов, расположенных в 3d-периоде правее. Эти орбитали титана полностью валентные, что подтверждается образованием большого числа химических соединений на его

основе [13]. Поскольку у титана мало d -электронов, в кластерах антисвязывающие орбитали не будут заполнены. В результате он способен образовывать достаточно сильно связанные, но менее жесткие, чем у других $3d$ -элементов, блоки атомов.

В данной работе на основе метода рассеянных волн вычислены уравнения состояния структурных элементов Ti_n ($n \leq 7$) ГПУ-, ГЦК-кластеров Ti_{13} . Обращается внимание на качественное отличие потенциала межатомного взаимодействия в $3D$ - Ti_{13} и в низкоразмерных элементах.

2. Методика расчета электронной структуры и характеристик сил связи кластеров

Расчет электронных спектров ε_i кластеров Ti_n проводили по методике, описанной в [8]. Электронный вклад в давление соответствует выражению [14,15], адаптированному с учетом [16] на случай кластеров:

$$3P_g V_g = \frac{1}{4} \sum_l^2 \sum_i^{occ} S_g (C_{lg})^2 R_{lg}^2(\varepsilon_i, S_g) \left\{ [\varepsilon_i - (\varphi - \varphi_c)] S_g^2 + (L_{lg}(\varepsilon_i, S_g) - l)(L_{lg}(\varepsilon_i, S_g) + l + 1) - \frac{1}{3} \varepsilon_{xc}(S_g) S_g^2 \right\},$$

где g — номер атома с МТ-сферой радиуса S_g , P_g — давление в атомной ячейке объема V_g , C_{lg} — коэффициент разложения волновой функции кластера по базисным функциям с орбитальными квантовыми числами l . Внутреннее суммирование идет по занятым состояниям (*occ*). $R_{lg}(\varepsilon_i, S_g)$ — радиальные волновые функции, соответствующие собственным значениям спектра, φ — МТ-потенциал на S_g , φ_c — постоянный потенциал в пространстве между МТ-сферами, $L_{lg}(\varepsilon_i) = S_g \frac{dR_{lg}}{dr} \Big|_{r=S_g}$, $\varepsilon_{xc}(S_g)$ — обменно-корреляционный потенциал на поверхности МТ-сферы.

Для кластера в целом находим

$$3PV = \sum_g 3P_g V_g f_g,$$

где

$$f_g = \frac{V_g}{\sum_g V_g}.$$

Из уравнения состояния в принципе можно рассчитать целый набор характеристик сил межатомного взаимодействия в кластерах.

Из условия $3PV = 0$ находятся равновесный объем и радиус соприкасающихся МТ-сфер

$$V_0 = \frac{4}{3} \pi S_0^3;$$

энергия связи

$$E_b = \int_{V_0}^{\infty} P(V) dV;$$

объемный модуль упругости

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{V=V_0};$$

потенциал межатомного взаимодействия

$$U = \int_V^{\infty} P(V') dV'$$

и коэффициент ангармоничности

$$A = \frac{D}{C},$$

где D и C — значения коэффициентов при кубическом и квадратичном члене в полиноме третьей степени, подгоночном к функции $U(S)$.

3. Результаты и обсуждение

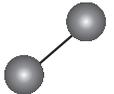
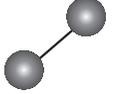
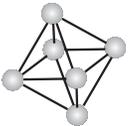
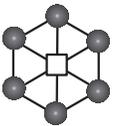
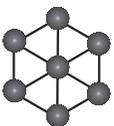
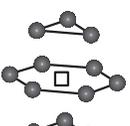
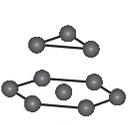
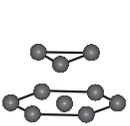
Результаты, приведенные в таблице, демонстрируют наличие четкой связи между структурой, составом кластера и характеристиками сил связи. Расчет для димера Cr_2 выполнен прежде всего потому, что он подробно исследован экспериментально и теоретически [3]. Заметим, что приведенные в [17] для димера Cr_2 экспериментально измеренные величины $S_0 = 1.59$ а.е. и $E_b = -0.077 \pm 0.02$ Ry/at. и теоретические результаты других авторов [3] удовлетворительно согласуются с полученными в этой работе.

Отсутствие прямых экспериментальных данных по димеру Ti_2 затрудняет оценку результатов, приведенных в таблице. Заметим лишь, что соотношение между соответствующими величинами S_0 , E_b , B для димеров Cr_2 и Ti_2 качественно подобно тому, что наблюдается у объемных металлов: энергия связи у титана больше, чем у хрома, но его объемный модуль упругости почти в 2 раза ниже [18]. Эти антикорреляции связаны, как обсуждалось выше, с особенностями электронной структуры атома титана, тем более что они в явном виде проявились в свойствах малых частиц.

По мере роста числа атомов в кластере кратчайшее равновесное расстояние между атомами ($2S_0$) увеличивается, достигая для $3D$ -кластера Ti_{13} и его модификаций значений, близких к величине S_0 у объемного титана (2.79 а.е.).

Кроме того, хорошо видно, что объемные кластеры обладают энергией связи порядка той, которую имеют кристаллы, тогда как димеры и их ветвления характеризуются более низкой энергией связи. Полученные в [1] для октаэдра Ti_6 в приближении локальной плотности

Величины равновесного радиуса S_0 , энергии связи E_b , объемного модуля упругости B и коэффициента анизотропии A для кластеров Cr_2 , Ti_2 , Ti_6 , Ti_{6+V} , Ti_7 , Ti_{12+V} , Ti_{13} , $\text{Ti}_{13}sf$

	S_0 , a.u.	E_b , Ry/at.	B , GPa	$ A $, a.u.
 Cr_2	1.54	-0.06	1798	0.18
 Ti_2	1.71	-0.08	429	0.13
 Ti_6	1.96	-0.26	1478	0.12
 Ti_{6+V}	1.99	-0.09	607	0.12
 Ti_7	2.15	-0.11	145	0.12
 Ti_{12+V}	1.97	-0.34	877	0.11
 Ti_{13}	2.5	-0.24	96	0.104
 $\text{Ti}_{13}sf$	2.29	-0.28	269	0.102

значения $E_b = -0.27$ Ry/at. и $S = 2.4$ a.u. удовлетворительно согласуются с результатами, приведенными в таблице.

Интересно влияние на свойства кластеров дефекта в виде вакансии V , которую моделировали МТ-атомом без заряда ядра. Расчет показал, что введение вакансии приводит к увеличению жесткости межатомной связи (относительному росту параметра B) как в плоских, так

и в объемных кластерах. Видно, что замена у плоского кластера Ti_6 вакансии V на атом титана увеличивает S_0 , оставляет практически неизменной энергию связи и понижает характеристики упругости. Это изменение происходит из-за того, что центральный атом в кластере создает положительное давление. Вакансия в центре 3D- Ti_{13} (ABA) приводит к сжатию частицы при увеличении энергии связи и повышению величин характеристик упругости. Наконец, структурное преобразование из ГПУ Ti_{13} к ГЦК $\text{Ti}_{13}sf$ (stacking fault — дефект упаковки) приводит, согласно расчету, к росту энергии связи и величины B , снижению равновесного объема.

Физика формирования равновесных свойств малых частиц хорошо прослеживается на радиальных зависимостях результатов расчета уравнений состояний для Ti_2 (рис. 1), Ti_7 – Ti_6 (рис. 2) и Ti_{13} , Ti_{12+V} , $\text{Ti}_{13}sf$ (рис. 3).

Из рис. 1, *a* хорошо видно, что потенциал межатомного взаимодействия $U(S)$ в молекуле, вычисленный из функции $3PV = f(S)$, является анизотропным, поскольку скорость его изменения слева от S_0 существенно больше, чем справа. Эта анизотропия обусловлена специфической радиальной зависимостью s – p – d -вкладов в давление. Как следует из рис. 1, *b*, отрицательное давление в молекуле Ti_2 определяется d -состояниями, тогда как s - и p -состояния при сближении атомов почти до равновесного объема слабо влияют на радиальную

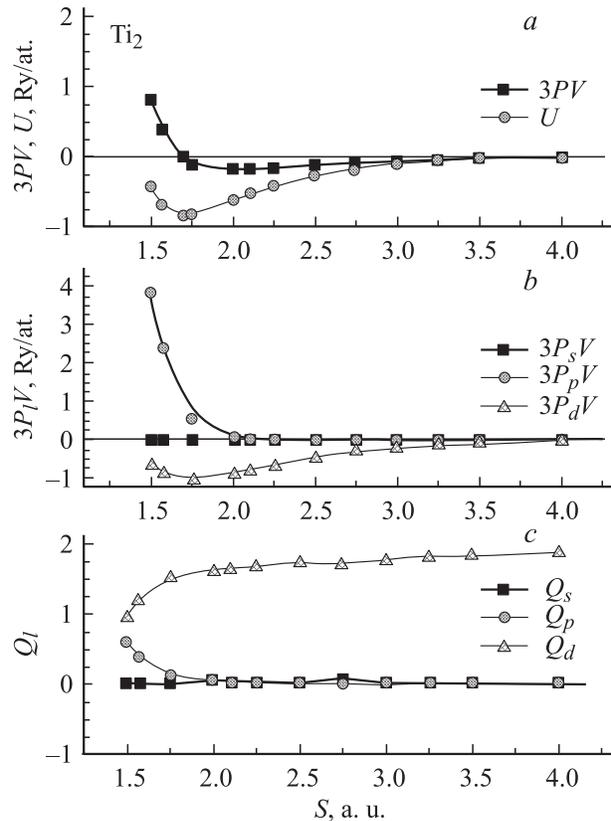


Рис. 1. Результаты расчета уравнения состояния для димера Ti_2 (*a*); парциальных вкладов в уравнение (*b*); s -, p -, d -зарядов Q_i в МТ-сфере (*c*).

зависимость межатомной связи. При переходе по кривой влево от точки, соответствующей состоянию равновесия, наблюдается снижение d -вклада в связь и резко увеличивается разрыхляющий вклад p -состояний. Качественно подобная роль d - и p -состояний наблюдается в уравнении состояния Cr_2 и других кластеров.

Возникающий в МТ-сферах димера Ti_2 эффект перераспределения заряда между состояниями разной симметрии в зависимости от S представлен для одной из спиновых полос на рис. 1, с. Видно падение заряда d -типа и нарастание его p -компоненты при объеме димера меньше равновесного.

Радиальная зависимость потенциала межатомного взаимодействия четко отражает, как видно из рис. 1–3, состав и структуру кластера. Количественно эту зависимость можно охарактеризовать приведенным в таблице коэффициентом ангармонизма A . Из изученных кластеров наиболее ангармоничен $U(S)$ димера Cr_2 . Заметим, что явная ангармоничность $U(S)$ димера Cr_2 была отмечена еще в [5]. В титановых кластерах ангармонизм межатомного взаимодействия при переходе от Ti_2 до Ti_{13} характеризуется интервалом относительного постоянства значений для плоских Ti_{6+v} , Ti_7 и 3D-кластеров без центрального атома Ti_6 , Ti_{12+v} . Величина A вновь

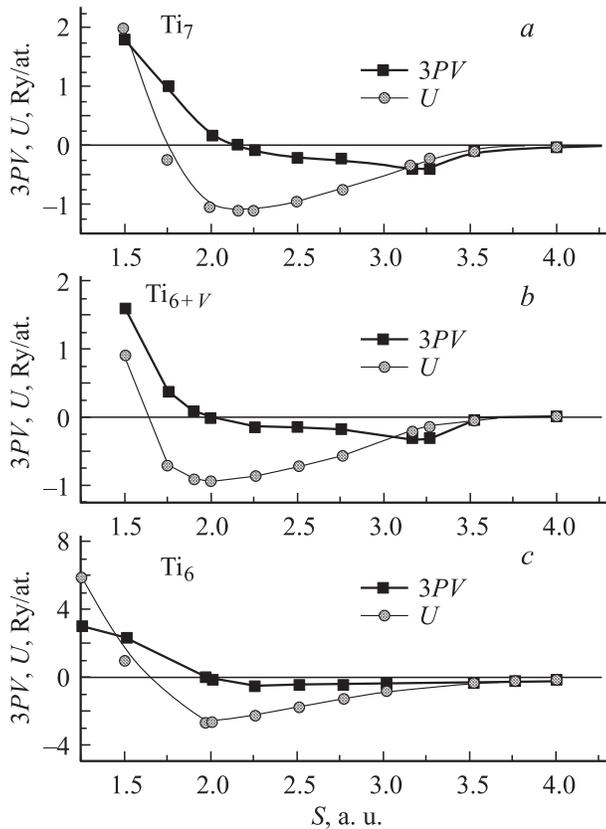


Рис. 2. Результаты расчета уравнения состояния и потенциала межатомного взаимодействия (умноженного на 10) для „плоского“ случая Ti_7 (a), „плоского“ случая при наличии вакансии Ti_{6+v} (b), „объемного“ случая Ti_6 , где имеет место ветвление по 12 связям (c).

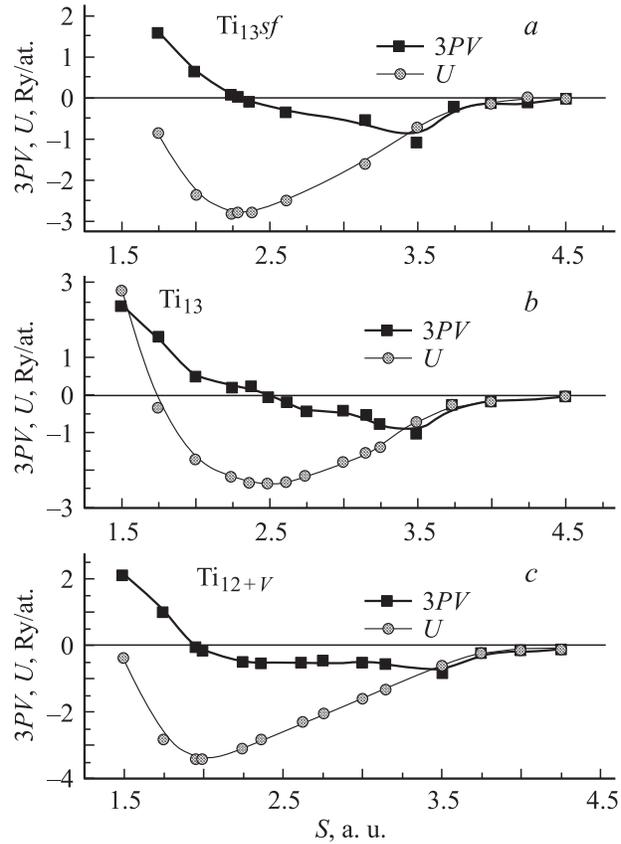


Рис. 3. Результат расчета уравнения состояния и потенциала межатомного взаимодействия для разных модификаций 3D-структуры кластера $Ti_{13}sf$ (Ti_{13} с дефектом упаковки) (a), Ti_{13} (b), Ti_{12+v} (центральный атом Ti_{13} замещен вакансией) (c).

снижается для 3D- Ti_{13} и $Ti_{13}sf$, обладающих симметрией кристалла. Именно эти совершенные кластеры имеют модуль упругости B порядка величин B для кристаллического состояния. Как показал анализ результатов расчета, снижение ангармоничности в совершенных 3D-кластерах определяется активным и соразмерным участием в формировании межатомного взаимодействия s -, p -, d -электронов во всем интервале изменения объема системы.

4. Заключение

Последовательная смена и усложнение структур кластеров Ti_n в зависимости от числа атомов в них не является результатом простого ветвления димеров. Вычисление уравнений состояния кластеров Ti_n показало, что их можно разделить по типу потенциальной функции на группу „ангармонических“ и „нормальных“ образований. Первую группу представляют прежде всего димеры, плоские ветвления димеров.

Эта группа характеризуется относительно низкими энергиями связи при межатомных расстояниях, существенно меньших, чем в кристалле. Наклон кривой по-

тенциала межатомного взаимодействия слева от точки, соответствующей состоянию равновесия, больше, чем справа.

Вторую группу представляют объемные 3D-кластеры, которые при $n > 6$ образуются взаимодействием плоских блоков (ABC). Изменение относительного положения этих блоков формирует новые структуры. 3D-кластеры обладают энергией связи, межатомным расстоянием, близким к их значениям у кристалла. Потенциальные функции идеальных ГПУ- и ГЦК-кластеров Ti_{13} уже не содержат ярко выраженных черт ангармонизма.

Таким образом, цепочка переходов от атома к кристаллу, по-видимому, включает группу ангармоничных структур, устойчивость которых возрастает при образовании из них 3D-высокосимметричных кластеров, структурно родственных кристаллам.

Список литературы

- [1] T.S. Painter. Phys. Rev. Lett. **70**, 3959 (1993).
- [2] B. Delley, A.J. Freeman, D.E. Ellis. Phys. Rev. Lett. **50**, 488 (1983).
- [3] J.A. Alonso. Chem. Rev. **100**, 637 (2000).
- [4] F. Baletto, R. Ferrando. Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
- [5] C. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, A.N. Andriotis, M. Menon. Phys. Rev. B **68**, 125 407 (2003).
- [6] E. Janssens, S. Neukermans, P. Lievens. Current Opinions Solid State Mater. Sci. **8**, 185 (2004).
- [7] H. Cheng, L.-S. Wang. Phys. Rev. Lett. **77**, 51 (1996).
- [8] В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, И.А. Нечасев, А.В. Нявро, Т.В. Меньщикова, Л.Ф. Скоренцев. ФММ **101**, 1 (2006).
- [9] В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, Т.В. Меньщикова, Л.Ф. Скоренцев. Физическая мезомеханика **9**, 55 (2006).
- [10] В.Е. Найш, Т.В. Новоселова, И.В. Сагарадзе. ФММ **80**, 14 (1995).
- [11] И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров. ФТТ **48**, 726 (2006).
- [12] R. Ahuja, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, J.M. Osorio Guillen, M. Mattesini, B. Johansson, T. Le Bihan. Phys. Rev. B **69**, 184 102 (2004).
- [13] M. Mizuno, I. Tanaka, H. Adachi. Phys. Rev. B **59**, 15 033 (1999).
- [14] N.E. Christensen, V. Heine. Phys. Rev. B **32**, 6145 (1985).
- [15] A.R. Williams, J. Kubler, C.D. Gelatt, jr. Phys. Rev. B **19**, 6094 (1979).
- [16] O. Bilek, L. Skala. Czech. J. Phys. B **28**, 1003 (1978).
- [17] M.M. Goodgame, W. Goddard. Phys. Rev. Lett. **54**, 661 (1985).
- [18] У. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 791 с.