

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ТИТАНОМ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Тянь Шучжэн

Научный руководитель: О.В. Лопатина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: shzhtian@gmail.com

HYDROGEN INTERACTION WITH TITAN: CALCULATIONS FROM THE FIRST PRINCIPLES

Tian Shuzheng

Scientific Supervisor: O.V. Lopatina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: shzhtian@gmail.com

***Abstract.** The properties of titanium with different hydrogen concentrations were studied from the first principle. Self-consistent full-potential linearized augmented-plane-wave (FLAPW) band-structure calculations are performed for Ti₂H and Ti₁₆H. For different concentrations and structures of titanium-hydrogen systems, lattice constants, formation energies, state densities were calculated. We find that hydrogen prefers octahedral sites in the titanium-hydrogen system and at high hydrogen concentrations, the system tends to phase change to fcc phase.*

Введение. В настоящей работе теоретически исследовалась атомная и электронная структура титана с концентрацией водорода ~ 6 ат.% и ~33ат.% в ГПУ- ОЦК- и ГЦК-решетках. Самосогласованные расчеты полной энергии основного состояния выполнены для систем Ti₂H и Ti₁₆H. Для различных концентраций и структур титан-водородных систем были рассчитаны постоянная решетки, энергия растворения водорода, плотность электронных состояний. Мы считаем, что водород предпочитает занимать октаэдрические междоузлия в решетке титана, и при высоких концентрациях водорода система имеет тенденцию к переходу фазы в ГЦК-фазу.

Метод и детали расчета. В рамках теории функционала электронной плотности с использованием обобщенного градиентного приближения линейризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) [1], реализованным в пакете программ FLEUR, выполнены самосогласованные расчеты электронной структуры систем Ti-H с концентрацией примеси ~ 6 ат.% и ~33ат.%. Радиусы muffin-tin (MT) сфер атомов Ti выбирались равными 2,3 атомных единиц (а.у.), а атомов примеси H — по 0,7 а.у. Используемый параметр обрезания базиса из плоских волн $k_{\text{max}} = 4,0 \text{ а.у.}^{-1}$ соответствовал ~170 базисным функциям на атом. Процедура самосогласования электронной плотности проводилась до достижения сходимости полной энергии не хуже 0,001 мэВ, что соответствовало сходимости зарядовой плотности не хуже $1 \cdot 10^{-7} e/\text{а.у.}^3$, где e — заряд электрона.

Результаты и выводы. В качестве модели была выбрана элементарная ячейка ГЦК, ОЦК, ГПУ решеток, состоящая из двух атомов металла и одного атома водорода в октаэдрическом (O) либо в тетраэдрическом (T) междоузлиях. Элементарные ячейки трех рассматриваемых структур представлены на рисунке 1 и выделены красным цветом. Таким образом, формировалась концентрация водорода в

решетке ~33 ат.%. Расчетная ячейка, содержащая 16 атомов металла и один атом водорода в О- либо в Т-междоузлиях моделировала концентрацию примеси ~6 ат.%.

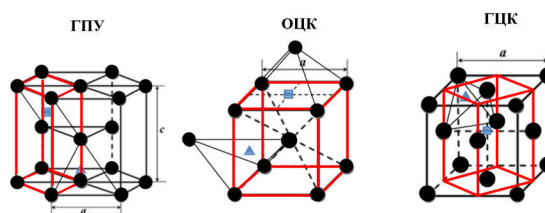


Рис. 1. Расчетные ячейки ГПУ, ОЦК, ГЦК решеток систем Ti-H. Квадратом обозначено октаэдрическое междоузлие, треугольником – тетраэдрическое междоузлие

Таблица 1

Параметр ГПУ решетки системы Ti-H

система	a , Å	c , Å
Ti-настоящая работа	2,92	4,67
Другие расчеты	2,94[2]	4,64[2]
Эксперимент	2,95[3]	4,68 [3]
Ti_2H^O	2,97	4,76
$Ti_{16}H^O$	2,93	4,68
Ti_2H^T	3,04	4,86
$Ti_{16}H^T$	2,93	4,66

В таблице 1 приведены параметры решетки системы титан-водород, видно, что наши расчеты хорошо согласуются с результатами расчетов [2] и экспериментальными данными других авторов[3]. Это свидетельствует об адекватности используемого метода для расчета атомной и электронной структуры Ti с различными концентрациями водорода.

Таблица 2

Энергия растворения водорода в титане[эВ]

Ti	ГПУ ^O	ГПУ ^T	ГЦК ^O	ГЦК ^T	ОЦК ^O	ОЦК ^T
~ 33 ат.% Настоящая работа	-0,43	-0,24	-0,66	0,36	-0,20	-0,58
~ 6 ат.% Настоящая работа	-0,36	-0,12	0,21	0,18	1,57	1,57

В таблице 2 представлена энергия растворения водорода в титане, рассчитанная по формуле $\Delta E = E_{tot}(Ti-H) - E_{tot}(Ti) - (1/2) E_{tot}(H_2)$, где $E_{tot}(Ti-H)$, $E_{tot}(Ti)$, $E_{tot}(H_2)$ – полные энергии системы Ti-H, чистого Ti и молекулы водорода, соответственно. Отрицательные значения величины ΔE означает, что водород способен растворяться в решетке Ti при нормальных условиях. Из таблицы видно, что величина ΔE водорода (~33 ат.%) с октаэдрической координацией в ГЦК-решетке Ti имеет наименьшее значение из всех рассмотренных нами решеток, это свидетельствует о том, что водород стабилизирует ГЦК структуру металла и предпочитает занимать октаэдрическое междоузлие в решетке. Также, из таблицы, следует, что

при концентрации водорода ~6 ат.% ГПУ решетка остается стабильной, и водород предпочитает занимать октаэдрическое междоузлие.

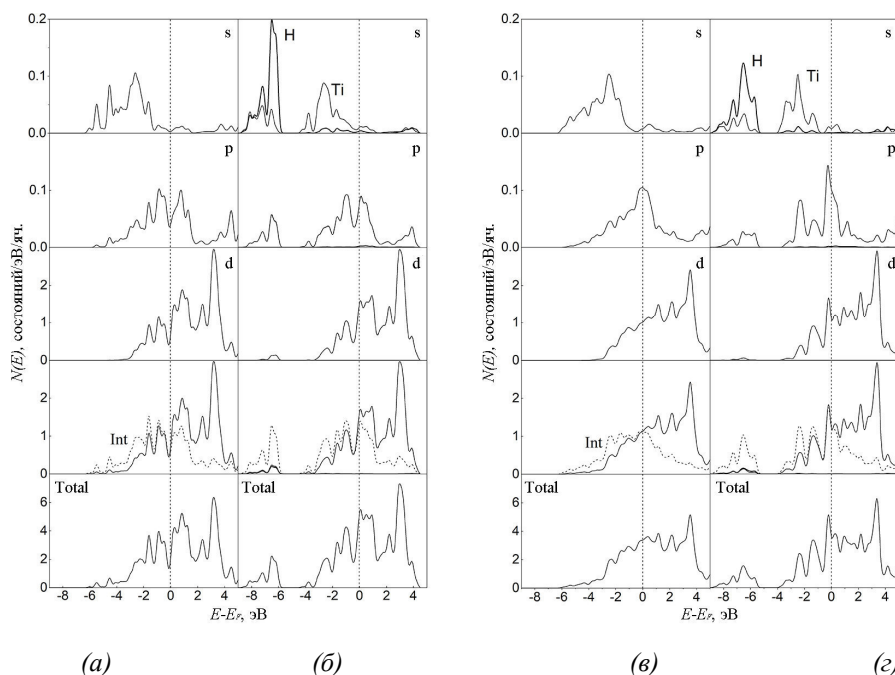


Рис. 2. Плотность электронных состояний $N(E)$ чистого Ti (а, с) и системы Ti-H (b, d) с октаэдрической координацией атомов водорода ГПУ (слева) и ГЦК (справа) структуры

На рисунке 2 представлена полная и парциальная плотность электронных состояний. Из анализа ПЭС (рис.2 (b,d), нижняя панель) можно заключить, что растворение водорода ~33 ат % в Ti приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми на 2,17 и 0,24 состояний/эВ/яч. относительно значения ПЭС для чистого Ti в ГПУ- и ГЦК- решетках, соответственно. Это свидетельствует о более высокой степени металличности системы Ti-H по сравнению с чистым титаном. Из рисунка 2 также видно, что растворение водорода в ГПУ и ГЦК решетке металла приводит к изменению парциальных ПЭС в МТ-сферах атомов Ti (верхние три панели). Появление электронных состояний s-, p-типа в области энергий (-9,3 — -5,3) и (-9,4 — -4,9) эВ в ГПУ и ГЦК решетках, соответственно, обусловлено проникновением 1s состояния водорода в МТ-сферы титана. Это говорит о том, что в системе Ti-H имеются зоны гибридованных состояний $s_H - (s-p)_{Ti}$ – типа. Этот факт может свидетельствовать о появлении химической связи между атомами водорода и металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wimmer E., Krakauer H., Wienert M., Freeman A.J. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule // Physical Review. B, 1981, V.2, no. 24, -pp. 864 - 875
2. Xu Q, Van der Ven A. First-principles investigation of metal-hydride phase stability: The Ti-H system[J]. Physical Review B, 2007, V.6, no. 76, 064207.
3. Alberto Gras-Martí, Herbert M. Urbassek, Nestor R. Arista, Fernando Flores. Interaction of Charged Particles and Atoms with Surfaces. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. 21 с.