

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ
ТИТАН–ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ**

Син Синхао, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 465888645@qq.com

**VALENCE ELECTRON DISTRIBUTION IN THE TITANIUM–HYDROGEN SYSTEM
WITH VACANCY**

Xing Xinghao, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: 465888645@qq.com

***Annotation.** The results of first-principle calculations of valence electron distribution in the titanium–hydrogen system with vacancy have been presented. The formation of the hydrogen-vacancy subsystems in the Ti-H leads to strongly anisotropic redistribution of the metal charge density. It is shown that the location of hydrogen in the interstitial near the vacancy is characterized by strong chemical binding of hydrogen with titanium.*

Изучение системы титан-водород представляет интерес, поскольку сплавы титана используются в качестве конструкционных материалов в авиакосмической промышленности и подвергаются в процессе эксплуатации негативному воздействию со стороны водорода – так называемому водородному охрупчиванию [1]. Для решения проблем, вызванных водородным охрупчиванием, необходимо понимание процессов, происходящих в системе титан-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем титан-водород является исследование их атомной и электронной структур. Поскольку в термодинамическом равновесии в решетке любого металла существует равновесная концентрация вакансий, то особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния примеси водорода вблизи вакансий на распределение валентной зарядовой плотности α -Ti при концентрациях водорода ~ 7 и 13%.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проведены самосогласованные расчеты распределения зарядовой плотности в системе титан–водород–вакансия (Ti-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [4]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки α -Ti. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью

валентных электронов становилось меньше 10^{-3} электронов/Å³, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ.

В результате оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора Ti₁₆H с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода было получено, что атому H энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки титана. В результате для изучения влияния водорода на распределение зарядовой плотности α-Ti с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл α-Ti с концентрацией вакансий ~6% (Ti₁₅-Vac); твердый раствор Ti₁₅H, в котором атом H размещается в вакансии (Ti₁₅H^{Vac}) и в ближайшем к ней тетраэдрическом междоузлии (Ti₁₅H-Vac); твердый раствор Ti₁₅H₂, в котором атомы H размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междоузлиях (Ti₁₅H₂-Vac). Для всех рассмотренных систем была проведена полная оптимизация параметров решетки, а также релаксация положений атомов в расчетной ячейке. Релаксация считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 25 мэВ/Å.

На рис. 1 представлены распределения валентной зарядовой плотности чистого бездефектного (α-Ti) и с точечными дефектами (Ti₁₅-Vac) титана, а также твердых растворов Ti₁₅H^{Vac}, Ti₁₅H-Vac и Ti₁₅H₂-Vac в плоскости (11-½0), перпендикулярной базальной кристаллографической плоскости (0001) ГПУ решетки и проходящей через атомы титана и водорода. Из анализа рис. 1 следует, что водород, растворенный в тетраэдрическом междоузлии титана, формирует сильную химическую связь с ближайшими атомами металла, о чем свидетельствует большое количество изолиний, охватывающих атомы Ti и H (рис. 1, з и д) и значительный уровень плотности валентного заряда между ними. Стоит отметить, что как видно из рис. 1, д между атомами водорода образование химической связи через вакансию не происходит: отсутствуют общие изолинии в этой области кристалла. В случае твердого раствора Ti₁₅H^{Vac} (рис. 1, в), когда водород находится в вакансии, химическая связь между примесью и ближайшими атомами металла не формируется: общего контура изолиний для этих атомов не наблюдается. Таким образом, растворение водорода в междоузлии титана вблизи вакансии приводит к повышению степени ковалентности связей в металле, и как следствие к увеличению хрупкости материала,

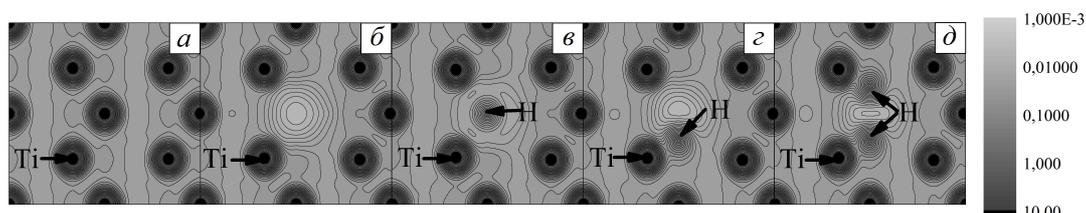


Рис.1. Распределение плотностей валентного заряда α-Ti (а), системы Ti₁₅-Vac (б) и твердых растворов Ti₁₅H^{Vac} (в), Ti₁₅H-Vac (з) и Ti₁₅H₂-Vac (д). Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор³. Стрелками указаны положения атомов

Для анализа перераспределения зарядовой плотности α-Ti с вакансиями, обусловленного присутствием примеси, на рис. 2, а-в и з-е показаны, соответственно, отрицательные и положительные значения разности плотностей $\rho(r)$ рассматриваемых систем и их компонентов. Для системы Ti-H-Vac эта величина определялась по формуле

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Ti-H-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Ti-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{H}}(\mathbf{r}),$$

где $\rho_{\text{Ti-H-Vac}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{Ti-Vac}}(\mathbf{r})$ и $\rho_{\text{H}}(\mathbf{r})$, – зарядовая плотность системы Ti-H-Vac, дефектного чистого α -Ti и изолированного атома водорода, соответственно. Таким образом, на рис. 1, *a–в* можно видеть области кристалла Ti, из которых валентный заряд уходит, а на рис. 1, *г–е* – области, куда он приходит в результате образования вакансии и последующего растворения примесей.

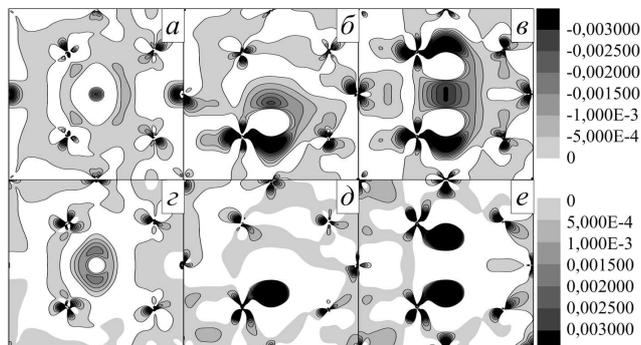


Рис.2. Перераспределение плотности валентного заряда в твердых растворах $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$, $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$ и $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$: *a, б, в*, – отрицательные; *г, д, е* – положительные значения разности плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r})$, соответственно. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор³

Из рис. 2, *a* и *г* разности плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r})$ видно, размещение атома водорода в вакансии приводит к уменьшению зарядовой плотности в центре и ее увеличению на периферии вакансии в результате экранирования ядра атома водорода валентными электронами Ti в данной области. Расчеты показали, что МТ-сфера изолированного атома водорода содержит электронный заряд $0,290e$, а в системе $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ этот заряд увеличивается до $0,296e$, что говорит о незначительном переносе заряда из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Анализ рис. 2, *б, в* и *д, е* показал, что растворение водорода вблизи вакансии, напротив, приводит к увеличению зарядовой плотности в занимаемой им междоузлии и ее уменьшению в вакансии и межатомной области атомов Ti первой координационной сферы. Согласно результатам расчетов в МТ-сферах атомов водорода содержится электронный заряд $0,469e$ ($\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$), $0,537e$ ($\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$). Сравнивая эти значения с зарядом в МТ-сфере изолированного атома H, можно утверждать о значительном переносе электронной плотности из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Отметим что в случае размещения двух атомов водорода вблизи вакансии электронный заряд в их МТ-сфере выше на $0,068e$, чем в случае с одним атомом водорода ($\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$), что может косвенно свидетельствовать о наличии взаимодействия атомов примеси между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // International journal of hydrogen energy. – 2009. – V. 34. – P.5976–5980.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.