

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕГМЕНТАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ $Ti_{14}C_{13}$ И $Ti_{13}C_{14}$

А.А. Лисенко, В.В. Огородников, В.В. Картузов

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Киев, Украина*

E-mail: anatoly_lisenko@ukr.net

Проведены вычислительные эксперименты по сегментации нанокластеров с помощью программного комплекса «Gaussian'03» в приближении теории функционала электронной плотности. Показано, что даже метастабильные плоские формы типа Ti_5C_4 и Ti_4C_5 могут самопроизвольно образовывать нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ различной формы, в зависимости от расстояния и относительной ориентации свободных плоскостей. При достаточно близком расположении плоскостей они образуют кубические нанокластеры. При большем относительном сдвиге возникают некубические формы типа «ковша» и «димера». Механизм сегментации обусловлен в первую очередь дальнедействующим взаимодействием металлических атомов из разных плоскостей. После образования «каркаса» из атомов металла происходят формирования связей $Ti-C$ и окончательной конфигурации. Исследованы геометрические и электронные характеристики сегментированных нанокластеров, а также их энергетическая и структурная стабильность. Нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$ кубической формы оказались гораздо устойчивее, чем некубические, причем наименьшая стабильность обнаружена у $Ti_{13}C_{14}$ в форме «ковша».

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что фазовая диаграмма и свойства карбида титана изучены достаточно полно [1, 2], вопросы фазообразования системы $Ti-C$ остаются актуальными на сегодняшний день. В частности, в [1] дано возможное описание роста кристаллов карбидов переходных металлов в структуру NaCl путем сегментации семейства устойчивых октаэдрических кластеров типа MC_6 и M_6C . В процессе сегментации октаэдры имеют общие границы. Кластеры MC_6 и M_6C неэквивалентны в структурно-химическом отношении. Карбиды со структурой NaCl имеют широкие области гомогенности с различной степенью заполненности октаэдрических междоузлий атомами углерода, т. е. кластеры MC_6 могут содержать вакансии.

Интерес к кластерным моделям сегментации кристаллов возрос, после того как экспериментально были получены стабильные нанокластеры. Для системы $Ti-C$ наиболее устойчивым оказался титанокарбоэдрен Ti_8C_{12} [3], имеющий фуллереноподобную форму C_{20} . Показано также [4], что кластеры с таким стехиометрическим составом могут существовать в разных симметричных формах. В [5] сообщается о получении серии кубических нанокристаллов со структурой NaCl: $Ti_{14}C_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$); $Ti_{18}C_{18}$ ($4 \times 3 \times 3$); $Ti_{23}C_{22}$ ($5 \times 3 \times 3$); $Ti_{24}C_{24}$ ($4 \times 4 \times 3$); $Ti_{27}C_{27}$ ($6 \times 3 \times 3$); $Ti_{30}C_{30}$ ($5 \times 4 \times 3$); $Ti_{32}C_{32}$ ($4 \times 4 \times 4$); $Ti_{36}C_{36}$ ($6 \times 4 \times 3$). Существование этих образцов подтверждено в экспериментах и, кроме того, сообщается о получении нанокристаллов больших размеров: $Ti_{40}C_{40}$ ($5 \times 4 \times 4$); $Ti_{50}C_{50}$ ($5 \times 5 \times 4$); $Ti_{63}C_{62}$ ($5 \times 5 \times 5$) [6]. В [7, 8] подтверждается существование нанокластера $Ti_{14}C_{13}$ и других представителей системы $Ti-C$, в частности, нанокластера $Ti_{13}C_{22}$.

Кубический $Ti_{14}C_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$) представляет собой элемент структуры NaCl и может служить «строительным кирпичиком» при сегментации TiC .

Однако родственный «кирпичик» $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$) не удалось обнаружить в эксперименте [5]. Различие между этими кластерами в том, что в первом случае угловыми атомами являются атомы титана, а во втором – атомы углерода. В [9] проведены «первопринципные» расчеты в рамках теории функционала электронной плотности с использованием метода обобщенной градиентной аппроксимации для серии кластеров, включающей упомянутые $Ti_{14}C_{13}$, $Ti_{13}C_{14}$ и усеченные фрагменты этих кластеров без угловых атомов Ti_6C_{13} и $Ti_{13}C_6$. С помощью оценок межатомных расстояний связей $Ti-C$ и средних величин энергии этих связей делается вывод, что ослабленные связями угловые атомы делают кластер $Ti_{13}C_{14}$ метастабильным. Этот вывод подтверждается и расчетами колебательных спектров атомов.

В [10] на основании квантово-химических расчетов с помощью метода самосогласованного дискретного варьирования детально проанализирован характер химической связи в $Ti_{14}C_{13}$ и сделан вывод о возможном превращении $Ti_{14}C_{13}$ в Ti_8C_{12} , механизм которого обсуждался в [11]. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности были выполнены в [12] для ряда нанокластеров с целью интерпретации инфракрасных спектров, полученных экспериментально.

Очевидно, что порождение многих уникальных структурных и электронных особенностей создает предпосылки для разработки материалов путем сегментации или сборки кластеров, перспективных для применения в многочисленных областях [12]. Процессы самосборки нанокластеров в кристаллические структуры существенно зависят от типа симметрии самих нанокластеров и композитов на их основе. В [13] подробно рассматриваются теоретико-групповые соотношения, способствующие эволюции кристаллов. Показано, что при равных теоретико-групповых условиях возможно

возникновение разнообразных макроструктур, обусловленное физико-химическими свойствами атомов (например, атомные радиусы, электронное строение), в связи с чем вводится понятие каналов эволюции.

Вопросы самосборки или сегментации перечисленных выше нанокристаллитов, как и их стабильность, пока еще не изучены в должной мере. В частности, представляет интерес вопрос, как формируются кубические нанокристаллиты типа (3x3x3), (4x3x3) и подобные им, но с большим числом атомов, представляющие собой композиты из последовательности двух плоских фрагментов Ti_5C_4 и Ti_4C_5 . Возможно ли существование подобных форм, хотя бы в метастабильном состоянии, возможна ли фрагментация нанокристаллитов из этих плоскостей? В настоящей работе сделана попытка дать ответы на эти вопросы. С этой целью теоретически исследованы стабильность, взаимодействие плоских нанокластеров типов Ti_5C_4 и Ti_4C_5 и проведен ряд вычислительных экспериментов, помогающих понять условия процесса сегментации их в кубические кластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$. Расчеты моделей кластеров проводились «из первых принципов» в рамках теории функционала плотности с помощью программного комплекса «Gaussian'03» [14].

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛОСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ Ti_5C_4 И Ti_4C_5

Программный комплекс «Gaussian'03» предоставляет широкие возможности в выборе методов и базиса в решении квантово-механической задачи определения полной энергии системы и ее электронных свойств. В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности использовано приближение Бекке-Ли-Янга-Парра [15] с минимальным базисом STO-3G. Оно позволяет наиболее быстро получить достаточно реалистичную картину процесса оптимизации кластера. Однако для достаточно сложных объектов

этот подход может дать недостаточно корректные величины полной энергии и распределения электронного заряда. Поэтому для более точных оценок были использованы и другие приближения.

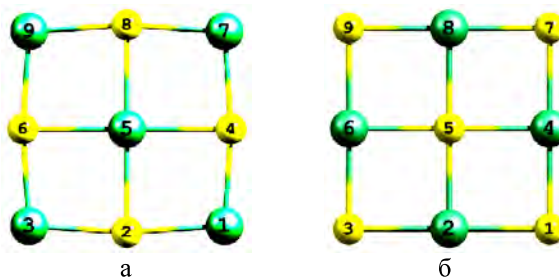


Рис. 1. Оптимизированные плоские кластеры Ti_5C_4 (а) и Ti_4C_5 (б)

На рис. 1 показаны плоские кластеры, которые можно рассматривать как расщепление кубического нанокристаллита (3x3x3) на три плоскости Ti_5C_4 – Ti_4C_5 – Ti_5C_4 или Ti_4C_5 – Ti_5C_4 – Ti_4C_5 . В первом случае кристаллит $Ti_{14}C_{13}$ содержит превышение на один атом титана, а во втором $Ti_{13}C_{14}$ – на один атом углерода. Как видно из рисунка, оба плоских нанокластера имеют всего по три неэквивалентных атома: один центральный с координационным числом ($K = 4$), четыре угловых ($K = 2$) и четыре атома в середине ребер ($K = 3$), соответственно они образуют 12 связей Ti–C и среди них лишь две различные: «угловой атом–центр края» (1, 2) и «центр края–центральный атом грани» (2, 5). Угол между атомами 2–1–4 обозначим как $A(2, 1, 4)$. В табл. 1 приводятся структурные, энергетические и электронные характеристики этих форм. Средняя энергия связи Ti–C вычислялась как энергия сцепления, деленная на количество связей в кластере. Величина щели в энергетическом спектре, отделяющая занятые состояния от свободных (LUMO–HOMO), имеет знак плюс при наличии полупроводниковой щели и знак минус в случае перекрытия зон. Величины переноса электронного заряда по Малликену приведены для неэквивалентных атомов.

Таблица 1

Геометрические и электронные характеристики плоских нанокластеров

Характеристики нанокластеров	Ti_5C_4	Ti_4C_5
Длина связи Ti–C (1, 2), нм	0,1936	0,1925
Длина связи Ti–C (5, 2), нм	0,2018	0,1977
Угол (2, 1, 4), град	94,99	93,13
Энергия сцепления/атом, эВ	8,3753	8,0917
Средняя энергия связи Ti–C, эВ	6,2815	6,0688
LUMO–HOMO, эВ	0,6942	0,6095
Перенос заряда по Малликену:		
угловой атом (1)	Ti 0,2117	C -0,2284
атом в середине ребра (2)	C -0,3135	Ti 0,2589
центральный атом (5)	Ti 0,4071	C -0,3103

Влияние оптимизации видно по геометрическим параметрам плоских кластеров. В качестве исходного параметра длины связи Ti–C была задана величина 0,21 нм (экспериментальное значение

0,2176 нм). Из табл. 1 видно, что в результате оптимизации произошло сжатие структуры, но не совсем равномерное. Расстояние от центрального атома к середине сторон прямоугольника стало

больше, чем расстояние от угловых атомов к серединам краев. Для Ti_5C_4 отношение этих длин равно 1,04, а для Ti_4C_5 – чуть меньше – 1,03. Соответственно угол прямоугольника увеличился в первом случае до 95, а во втором – до 93 град. В целом, в обоих вариантах структура фигуры сохранилась лишь с некоторыми искажениями.

Энергия сцепления и средняя энергия связи Ti–C немного больше у кластера Ti_5C_4 . Это говорит о том, что этот кластер имеет более прочную структуру. Расчеты показывают, что оба объекта имеют в энергетическом спектре небольшую полупроводниковую щель. Перенос заряда одноподтипный: атомы титана отдают некоторую долю электронного заряда атомам углерода. Но если в Ti_5C_4 атом титана, расположенный в центре фрагмента, отдает наибольший заряд, а угловые атомы титана – меньший, но одинаковый и атомы углерода имеют одинаковый заряд, то в Ti_4C_5 атомы титана 4 и 6 отдают несколько больший заряд, чем атомы 2 и 8. В углеродной подсистеме центральный атом забирает наибольшую долю заряда, а угловые атомы – меньшую, но равную часть.

Программный комплекс «Gaussian'03» позволяет рассчитывать колебательные спектры атомов молекул и кластеров. Расчет колебаний атомов

позволяет не только установить наиболее активные частоты и тип колебаний, но и дать информацию о структурной стабильности рассматриваемого объекта. Так, наличие в спектре мнимых частот свидетельствует о том, что при оптимизации найдено не стационарное, а транзитное состояние [16]. В случае плоских нанокластеров расчеты указали на наличие мнимых частот в спектрах обеих структур, т. е. Ti_5C_4 и Ti_4C_5 представляют собой метастабильные структурные образования, имеющие ограниченное время существования. В течение этого периода времени нанокластеры могут претерпеть структурные изменения или слиться с другими кластерами при сегментации. Колебания, соответствующие мнимым частотам в обоих вариантах, обусловлены колебаниями углеродной подсистемы. В случае Ti_5C_4 – это двукратный тип E_u продольных и поперечных ($Z = 0$) плоских колебаний атомов углерода. В Ti_4C_5 мнимая частота отвечает колебаниям A_{2u} пяти атомов углерода вдоль оси Z , перпендикулярной плоскости нанокластера.

На рис. 2 приведены инфракрасные (ИК) спектры Ti_5C_4 и Ti_4C_5 в области действительных частот.

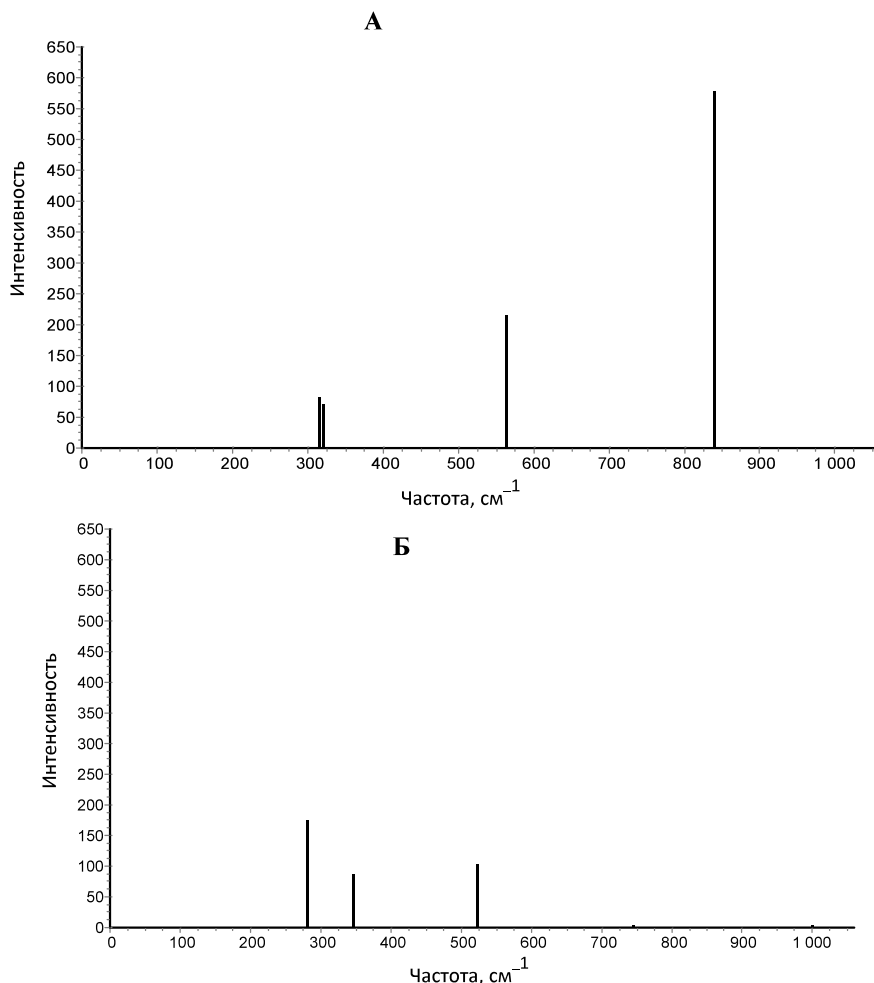


Рис. 2. ИК-спектры плоских нанокластеров: Ti_5C_4 (А), Ti_4C_5 (Б)

Вариант с пятью атомами титана содержит четыре активных типа колебаний. Двукратный тип E_u с частотой $\sim 318 \text{ см}^{-1}$ соответствует вращательным плоским ($Z=0$) движениям сторон в противоположных направлениях. Частота $\sim 323 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям A_{2u} в направлении оси Z центрального атома Ti и четырех атомов углерода в противоположных направлениях оси, перпендикулярной плоскости кластера. Этот тип колебаний, как указывалось выше, вызывает структурную неустойчивость Ti_4C_5 с колебаниями пятерки атомов углерода. Частота $\sim 566 \text{ см}^{-1}$ определяет двукратный тип колебаний E_u центрального атома Ti в плоскости $Z=0$ вдоль осей X и Y . Наибольшая интенсивность спектра соответствует частоте $\sim 842 \text{ см}^{-1}$. Это плоские колебания четверки атомов углерода типа E_u вдоль осей X и Y попарно в противоположных направлениях.

В спектрах колебаний атомов кластера Ti_4C_5 три активные частоты. Наибольшая интенсивность спектра соответствует частоте $\sim 282 \text{ см}^{-1}$. Это плоские антисимметричные двукратно-вырожденного типа E_u движения трех цепочек атомов вдоль оси X в противоположных направлениях и аналогичные – вдоль оси Y . Частота $\sim 348 \text{ см}^{-1}$ дает плоские колебания атомов титана типа B_{1g} : растяжение–сжатие вдоль оси X атомов, лежащих на этой оси, и одновременное сжатие–растяжение вдоль оси Y атомов, лежащих на этой оси. Колебания угловых атомов углерода в плоскости $Z=0$ под углом 45° к осям X , Y соответствуют двукратному типу E_u .

Как видно, ИК-спектры двух плоских нанокластеров не только не имеют близких активных частот, но и различаются характером колебаний. Это объясняется тем, что наиболее подвижными являются более легкие атомы углерода, но они в двух рассматриваемых

структурах с одинаковой симметрией занимают противоположные позиции.

СЕГМЕНТАЦИЯ ПЛОСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ Ti_5C_4 И Ti_4C_5

Геометрическая оптимизация молекулы или кластера в программном комплексе «Gaussian'03» сводится к поиску минимума на поверхности потенциальной энергии градиентными методами [16]. В качестве параметров минимизации используются неэквивалентные ближайшие расстояния между атомами, углы между межатомными связями и суммы длин связи между четырьмя атомами. Таким образом, даже для небольших кластеров количество параметров может оказаться довольно большим. Например, для плоских кластеров Ti_5C_4 и Ti_4C_5 , состоящих из 9 атомов, число геометрических параметров составляет 52 и 68 соответственно. Для оптимизации структуры 27-атомного кубического кластера $Ti_{14}C_{13}$ используется 930 параметров.

Столь мощная процедура оптимизации может использоваться не только для уточнения конфигурации атомов в уже комплектных кластерах, но и в динамических задачах поведения свободных атомов, молекул и малых фрагментов. В число таких задач входит и сегментация нескольких нанокластеров, разделенных достаточно большими расстояниями друг от друга. В данном разделе анализируются возможные случаи сегментации трех плоских нанокластеров типа Ti_5C_4 и Ti_4C_5 , отстоящих друг от друга на некотором расстоянии по двум осям координат. Цель вычислительных экспериментов состоит в решении двух вопросов. Во-первых, возможна ли сегментация трех плоскостей в кубический нанокластер и при каких условиях это может произойти? Во-вторых, как поведут себя выбранные плоские структуры при достаточно большом разупорядочении?

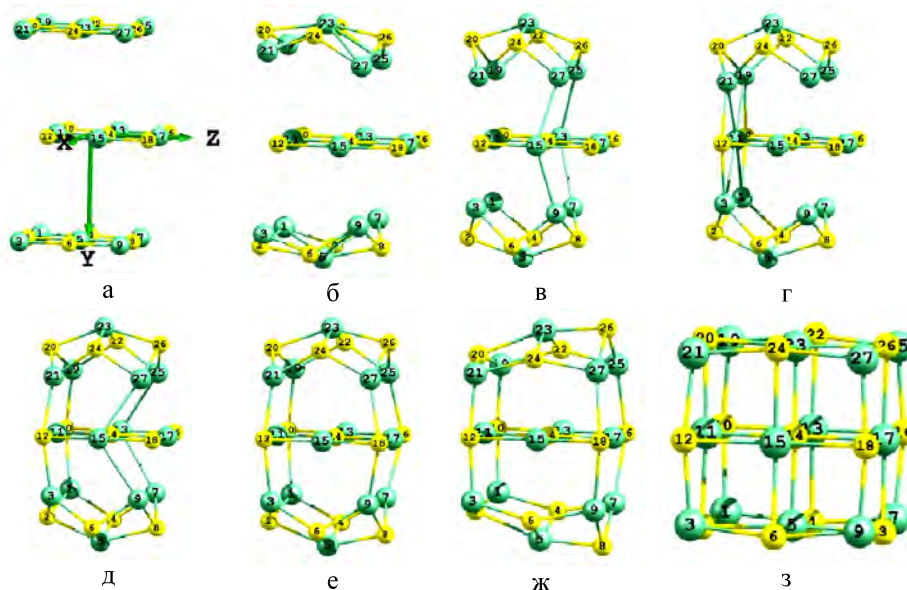


Рис. 3. Сегментация плоских фрагментов Ti_5C_4 – Ti_4C_5 – Ti_5C_4 ($D_y = 0,4 \text{ нм}$, $D_z = 0,1 \text{ нм}$) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: а – исходная конфигурация; б – шаг 25; в – шаг 33; г – шаг 36; д – шаг 41; е – шаг 42; ж – шаг 50; з – шаг 93 – оптимизированная структура

При простом параллельном сдвиге трех плоскостей особых проблем в сегментации в кубический нанокластер не возникает. Более интересны случаи взаимного перемещения плоскостей по двум осям. Результаты пяти вариантов сегментации показаны на рис. 3–7. Обозначим последовательность трех плоских фрагментов $Ti_5C_4-Ti_4C_5-Ti_5C_4$, как (1)–(2)–(3). Поместим начало координат в центральный атом фрагмента (2), в данном случае – атом углерода. Фрагмент (2) лежит в плоскости XZ, фрагменты (1) и (3) отделены от центрального (2) вдоль оси Y в одну и другую стороны. На рис. 3 показан процесс оптимизации *первого варианта* системы со сдвигом фрагментов по оси Y на величину $Dy = 0,4$ нм и по оси Z на величину $Dz = 0,1$ нм.

Как видно из этого рисунка, сегментация плоских фрагментов в кубический нанокластер $Ti_{14}C_{13}$ ($3 \times 3 \times 3$) представляет собой довольно сложный процесс. В первую очередь отметим, что наибольшую активность проявляют атомы титана,

именно взаимодействие металл–металл соседних плоскостей вызывает притяжение фрагментов (1) и (3) к центральному (2). После того как «каркас» построен атомами титана (е), начинается процесс упорядочения атомов углерода до полной симметрии кубика. Характерно, что центральный фрагмент (2) остается практически неизменным, и картинки сохраняют симметрию по оси Y, поскольку в исходной конфигурации плоскости (1) и (3) сдвинуты относительно (2) на одно и то же расстояние.

Во *втором варианте* рассматривалась сегментация системы плоских фрагментов с преобладанием атомов углерода $Ti_4C_5-Ti_5C-Ti_4C_5$ в кубический нанокластер $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$). Система координат выбиралась аналогично рассмотренному случаю, но теперь в центре фрагмента (2) находится атом титана, смещения вдоль осей остались прежними.

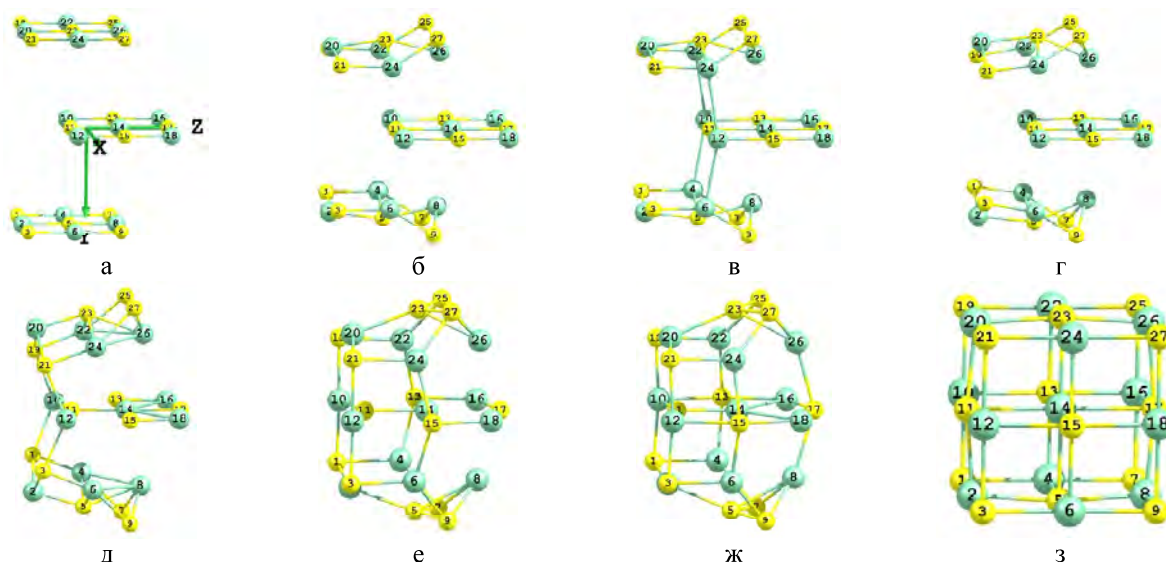


Рис. 4. Сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C-Ti_4C_5$ ($Dy = 0,4$ нм, $Dz = 0,1$ нм) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: а – исходная конфигурация; б – шаг 24; в – шаг 25; г – шаг 30; д – шаг 40; е – шаг 70; ж – шаг 73; з – шаг 107 – оптимизированная структура

Процесс оптимизации протекает примерно по сценарию первого варианта, но с некоторыми особенностями. На первом этапе происходят сближение фрагментов (1) и (3) с плоским фрагментом (2) и попытка установить взаимодействие между атомами металла. Рис. 3, в и 4, в показывают способы связывания. В первом случае с атомами металла центральной цепочки атомов $Ti-C-Ti$ плоскости (2) взаимодействуют атомы металла граничных цепочек $Ti-C-Ti$ фрагментов (1) и (3), утративших плоскую форму. Во втором, напротив, атомы металла центральных цепочек $Ti-C-Ti$ фрагментов (1) и (3) связываются с атомами металла граничной цепочки $Ti-C-Ti$ плоского фрагмента (2). Но это взаимодействие оказывается неустойчивым (см. рис. 4, г), и после некоторого смещения фрагментов (1) и (3) вдоль оси Z оказывается возможным и энергетически более

выгодным установить связи $Ti-C$ между границами фрагментов (см. рис. 4, д). Такой же переход наблюдался и в первом варианте (см. рис. 3, г, д). В обоих случаях эти связи образовывались на одних границах, затем фрагменты сближались, и связи устанавливались на противоположных границах фрагментов (см. рис. 4, е, ж). После этого окончательно устанавливалась высокосимметричная кубическая форма нанокластера.

В *третьем варианте* (рис. 5) рассмотрена сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C_4-Ti_4C_5$ в кубический нанокластер $Ti_{13}C_{14}$ ($3 \times 3 \times 3$). Но в отличие от предыдущего случая, плоскости (1) и (3) сдвинуты по отношению к (2) на $Dz = +0,1$ нм и $Dz = -0,1$ нм соответственно. Смещение по оси X прежнее – $Dx = 0,4$ нм.

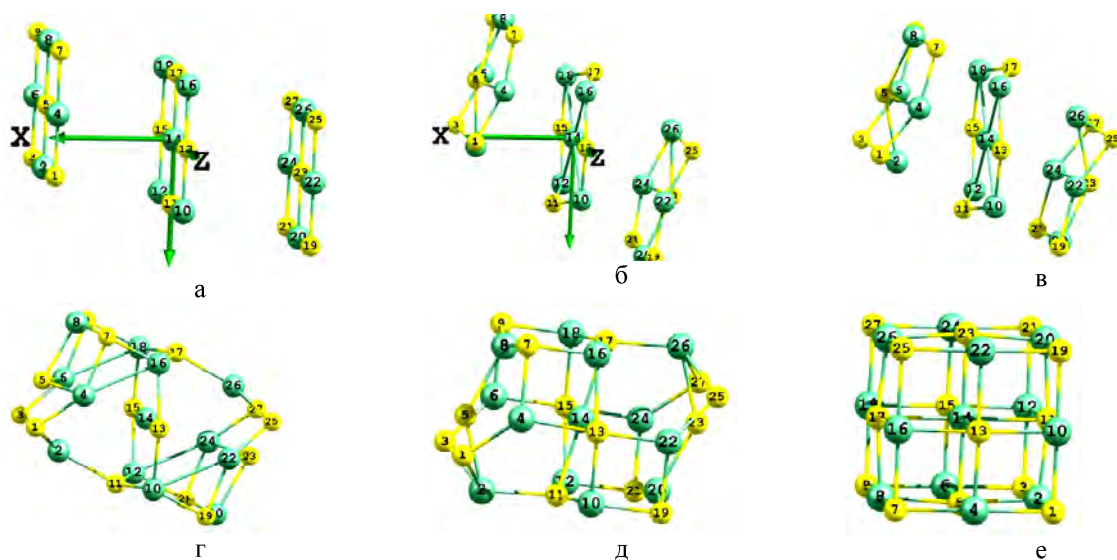


Рис. 5. Сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C_4-Ti_4C_5$ ($D_y = 0,4$ нм, $D_z = 0,1$ нм) в кубический нанокластер в процессе геометрической оптимизации: а – исходная конфигурация; б – шаг 20; в – шаг 30; г – шаг 35; д – шаг 45; е – шаг 82 – оптимизированная структура

В этом случае главную роль в сегментации играет взаимодействие металл–металл атомов плоскостей (1) и (3) с атомами (2). Центральный фрагмент (2) уже не сохраняет форму плоскости из-за смещения атомов углерода 13 и 17 (см. рис. 5,б,в). «Каркас» кубического нанокластера (см. рис. 4,г,д) также сформирован главным образом дальнедействующими связями атомов титана.

Четвертый вариант с системой $Ti_5C_4-Ti_4C_5-Ti_5C_4$ (рис. 6) отличается от первого тем, что центральная плоскость (2) выдвинута вдоль оси Z относительно плоскостей (1) и (3) на 0,2 нм. Таким образом, ближайшим соседом верхней границы плоскостей (1) и (3) становится цепочка атомов Ti–C–Ti в центре плоскости (2). И на первых шагах оптимизации видно (см. рис. 6,б,в), что стыковка фрагментов (1) и (3) происходит с центром фрагмента (2) благодаря взаимодействию

металл–металл. Но уже через несколько шагов конфигурация атомов меняется – фрагмент (2) «выталкивается» вдоль положительного направления оси Z и, как видно на рис. 6,г, устанавливаются связи Ti–C атомов титана верхних границ фрагментов (1) и (3) с атомами углерода нижней границы фрагмента (2). Нижние границы фрагментов (1) и (3) состоят из однотипных атомов. Попытка установить взаимодействия между атомами титана (см. рис. 6,д) оказывается энергетически менее выгодной, чем их дистанционное расположение (см. рис. 6,е,ж). Оптимизированная форма напоминает ковш. Центральный фрагмент (2) сохранил вид плоскости, а фрагменты (1) и (3), расположенные симметрично относительно (2), значительно изменили свою форму.

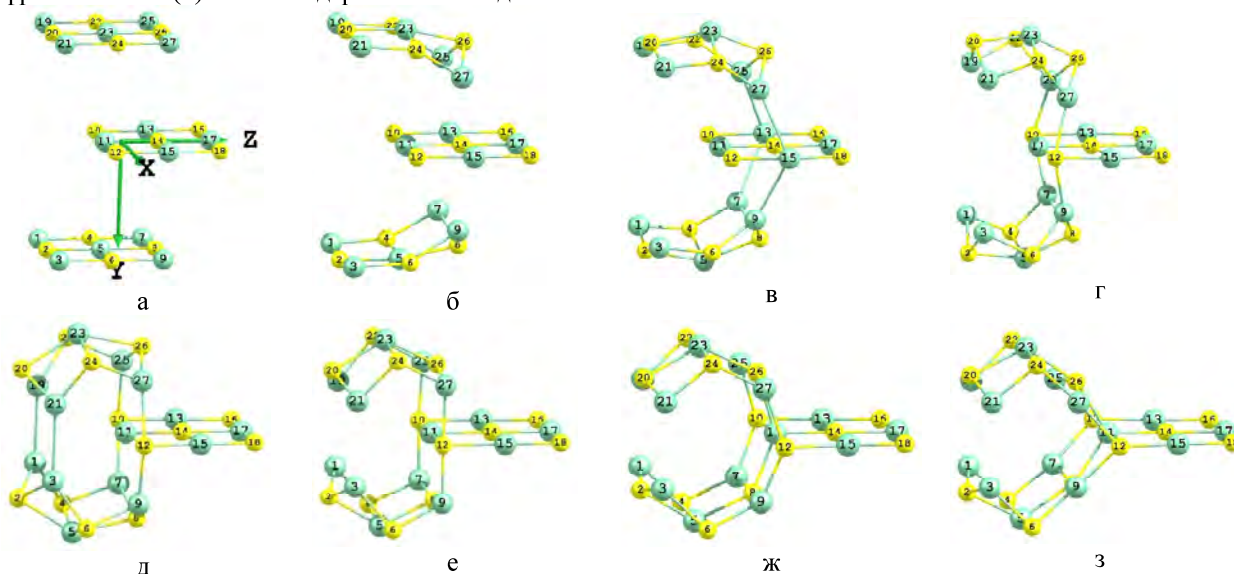


Рис. 6. Сегментация плоских фрагментов $Ti_5C_4-Ti_4C_5-Ti_5C_4$ ($D_y = 0,4$ нм, $D_z = 0,2$ нм) в процессе геометрической оптимизации: а – исходная конфигурация; б – шаг 20; в – шаг 25; г – шаг 30; д – шаг 37; е – шаг 45; ж – шаг 55; з – шаг 77 – оптимизированная структура

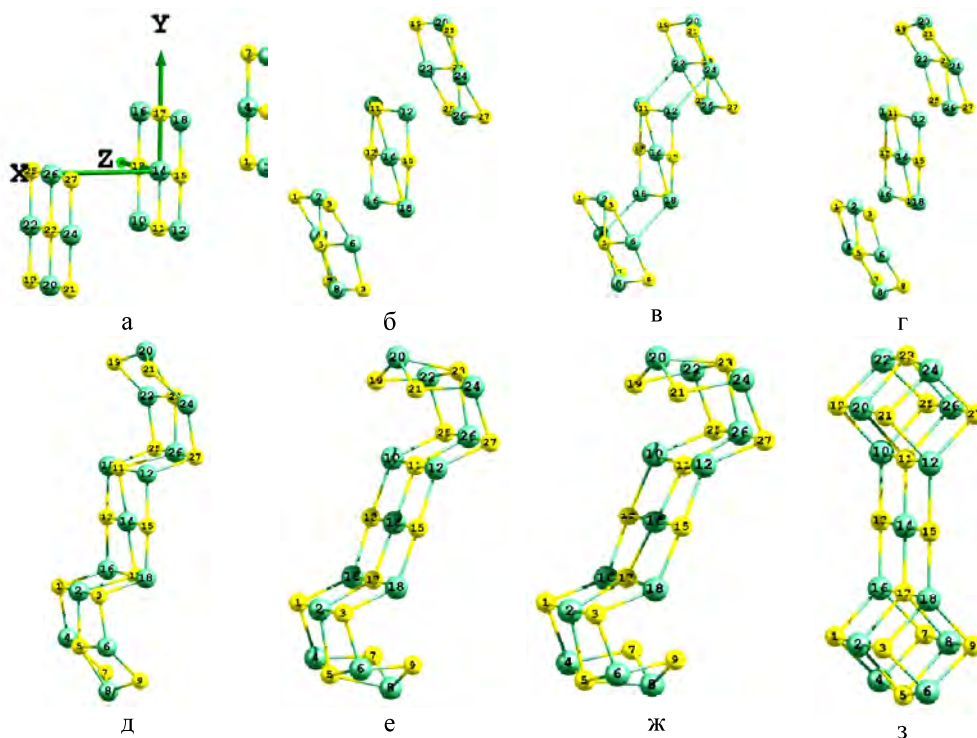


Рис. 7. Сегментация плоских фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C_7-Ti_4C_5$ ($Dx = 0,4$ нм, $Dy = 0,2$ нм) в процессе геометрической оптимизации: а – исходная конфигурация; б – шаг 20; в – шаг 25; г – шаг 35; д – шаг 40; е – шаг 60; ж – шаг 62; з – шаг 85 – оптимизированная структура

Пятый вариант сегментации, изображенный на рис. 7, имеет исходную форму фрагментов $Ti_4C_5-Ti_5C_7-Ti_4C_5$, аналогичную третьему варианту, но со сдвигом плоскостей (1) и (3) относительно (2) на 0,2 нм. Сдвиг плоскостей (1) и (3) вдоль оси Z на расстояние, в два раза большее, привел к тому, что ближайшими атомами верхней границы (1) и середины (2) являются две пары атомов углерода и лишь одна – атомов титана. Это не приводит к образованию связей между ними, а вынуждает (см. рис. 7,б) фрагменты (1) и (3) смещаться в сторону верхней и нижней границ фрагмента (2). Первоначально атомы металла середины фрагментов (1) и (3) стыкуются с атомами металла верхней и нижней границ фрагмента (2) (см. рис. 7,в). Но эта конфигурация оказывается неустойчивой, установленные связи рвутся (см. рис. 7,г), фрагменты (1) и (3) еще больше смещаются (см. рис. 7,д) и образуется более выгодная конфигурация ленточного типа. Процесс завершается закруглением свободных границ фрагментов (1) и (3) и стыковкой их с общими цепочками фрагментов (1)–(2) и (2)–(3). Последний этап сегментации виден на рис. 7,е,ж,з. Оптимизированная фигура напоминает димер, она симметрична относительно центрального фрагмента (2), сохранившего плоскую форму. Фрагменты (1) и (3) свернулись в искаженные прямоугольники ($2 \times 1 \times 1$).

Проведенные вычислительные эксперименты показывают, что плоские нанокластеры Ti_5C_4 и Ti_4C_5 при определенных дистанционных условиях могут самопроизвольно сегментировать в кубические нанокластеры $Ti_{14}C_{13}$ и $Ti_{13}C_{14}$. Процесс сборки происходит исключительно в силу межатомного взаимодействия 9-атомных фрагментов друг с

другом. Общим для всех вариантов является дальнедействующее взаимодействие металл–металл, сближающее фрагменты друг к другу. Лишь после того как фрагменты сместились настолько, что может сформироваться своего рода каркас, начинается процесс поиска наиболее выгодной, с энергетической точки зрения, конфигурации атомов. В том случае, если расстояние между плоскостями составляет $\sim 0,4$ нм, которое близко к удвоенной длине связи Ti–C в объемном кристалле, и взаимный сдвиг плоскостей в перпендикулярном направлении в пределах $\sim 0,1$ нм (примерно половина длины связи Ti–C в объемном кристалле), сегментация плоских фрагментов приводит к образованию 27-атомного кубического нанокластера. При большем сдвиге ($\sim 0,2$ нм) сегментация фрагментов приводит к некубическим формам.

В итоге проведенных вычислительных экспериментов получены два нанокластера со стехиометрическим составом $Ti_{14}C_{13}$ с кубической симметрией ($3 \times 3 \times 3$) (см. рис. 3,з) и в форме «ковша» (см. рис. 6,з), а также два нанокластера $Ti_{13}C_{14}$, имеющие структуру куба ($3 \times 3 \times 3$) (см. рис. 4,е и 5,з) и «димера» (см. рис. 7,з). В табл. 2 приведены некоторые структурные и энергетические характеристики этих нанокластеров. Отметим, что значения длин связей Ti–C во всех четырех вариантах кластеров довольно близки, и отношение максимальной длины связи к минимальной составляет $\sim 1,08 \dots 1,09$. Лишь для кластера «ковш» это отношение несколько больше – 1,11. Разбалансировка связей в кластере может приводить к структурной неустойчивости. В этом смысле наименее устойчивым является «ковш».

Геометрические и электронные характеристики сегментированных нанокластеров

Характеристики нанокластеров	Ti ₁₄ C ₁₃ , «куб»	Ti ₁₄ C ₁₃ , «ковш»	Ti ₁₃ C ₁₄ , «куб»	Ti ₁₃ C ₁₄ , «димер»
Наибольшая длина связи Ti–C, нм	0,2158	0,2088	0,2194	0,2101
Наименьшая длина связи Ti–C, нм	0,1990	0,1874	0,2021	0,1943
Число атомов с тремя связями C–Ti	0	10	8	9
Энергия сцепления, эВ/атом	10,373	9,510	10,370	9,804
НОМО–LUMO, эВ	0,666	0,392	0,716	0,573

Структурная устойчивость кластера в большой степени зависит от амплитуды колебаний отдельных атомов или группы атомов. В рассматриваемых объектах наиболее подвижны легкие атомы углерода, имеющие по три или четыре связи с атомами титана. По-видимому, наименее прочными являются именно тройные связи. Более строго анализ проведен в [9] при изучении стабильности кубических нанокластеров Ti₁₄C₁₃, обнаруженных экспериментально, и Ti₁₃C₁₄, незафиксированных в экспериментах. Причина нестабильности последнего заключается в том, что кластер содержит 8 атомов углерода, расположенных по углам кубика и имеющих по три связи с атомами титана. В этой связи имеет смысл провести для рассматриваемых форм кластеров сравнение количества атомов углерода, имеющих по три связи C–Ti. Из табл. 2 видно, что наиболее устойчивой структурой является кубический нанокластер Ti₁₄C₁₃, у которого все атомы углерода имеют по четыре связи с атомами титана. Кластер «ковш» имеет 8 атомов углерода с тройными связями C–Ti, а 2 атома (угловые в центральном плоском фрагменте) имеют лишь по две связи с атомами титана. Оценка величин энергии сцепления подтверждает сделанные выводы: наибольшие силы сцепления у кубических структур и наименьшие – у «ковша».

Если считать, что рассматриваемые четыре вида нанокластеров являются стабильными или метастабильными и могут принимать участие в самосборке кристаллических структур, то можно отметить возможные пути дальнейшей сегментации нанокластеров. Для кубических нанокластеров очевидно наращивание вида Ti₁₄C₁₃–Ti₁₃C₁₄ по всем трем направлениям. Нанокластер «ковш» может быть стабилизирован, если произойдет стыковка Ti₁₄C₁₃–Ti₁₄C₁₃ так, что плоский фрагмент (2) войдет в щель между фрагментами (1) и (2), и это приведет к образованию новых связей Ti–C. Также и плоский фрагмент (2) может стать более устойчивым, если произойдет контакт с фрагментами (1) и (3). В этом случае двойные связи C–Ti трансформируются в тройные. При подобной стыковке произойдет увеличение дефицита атомов углерода, но, как известно, кристаллические карбиды титана имеют довольно широкую область гомогенности. Нанокластер «димер» имеет две составляющие формы: плоский фрагмент (2) и параллелепипеда Ti₆C₆ (2x1x1), возникшие из первоначальных фрагментов (1) и (3). Нанокластеры Ti₆C₆ имеют высокую симметрию и могут быть стабильными сами по себе. Расчеты энергии сцепления и

колебаний атомов показали, что в ИК-спектре отсутствуют мнимые частоты, что подтверждает стабильность кластера Ti₆C₆, т. е. они могут быть «строительными кирпичиками» при сегментации в кристаллическую структуру. Наиболее слабыми связями, вероятно, обладает плоский фрагмент (2), в котором атомы углерода, находящиеся в центре боковых ребер, имеют по три связи C–Ti. Дальнейшая сегментация и стабилизация «димеров» может происходить, например, при стыковке нанокластеров Ti₆C₆ в направлениях, позволяющих образовывать новые связи C–Ti. Кроме того, возможна стабилизация фрагмента (2) при наращивании «димер»–«димер» перпендикулярно его плоскости. Такая стыковка приводит к обогащению граничных атомов углерода на одну связь с атомами титана.

ВЫВОДЫ

С помощью программного комплекса «Gaussian'03» в приближении теории функционала электронной плотности проведены вычислительные эксперименты по сегментации нанокластеров. Показано, что даже метастабильные плоские формы типа Ti₅C₄ и Ti₄C₅ могут самопроизвольно образовывать нанокластеры Ti₁₄C₁₃ и Ti₁₃C₁₄ различных форм, в зависимости от расстояния и относительной ориентации свободных плоскостей. При достаточно близком расположении плоскостей они образуют кубические нанокластеры. При большем относительном сдвиге возникают формы типа «ковша» и «димера». Последняя структура интересна тем, что два нанокластера (2x1x1), соединенные друг с другом плоскостью, имеют почти правильную форму и являются сами по себе стабильными. Механизм сегментации обусловлен в первую очередь действующим взаимодействием металлических атомов из разных плоскостей. После образования «каркаса» из атомов металла происходят формирования связей Ti–C и окончательной конфигурации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Киев: «Наукова думка», 1974, 455 с.
2. С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. *Карбид титана: получение, свойства, применение*. М.: «Металлургия», 1987, 217 с.
3. В.С. Guo, К.Р. Kerns, А.В. Castleman. Ti₈C₁₂⁺-metallo-carbohedrenes: A new class of molecular clusters // *Science*. 1992, v. 255, p. 1411-1413.

4. M. Dasog, R.W.J. Scott. Understanding the oxidative stability of gold monolayer-protected clusters in the presence of halide ions under ambient conditions // *Langmuir*. 2007, v. 23, N 6, p. 3381-3387.
5. J.S. Pilgrim, M.A. Duncan. Beyond metallo-carbohedrenes: Growth and decomposition of metal-carbon nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 1993, v. 115, p. 9724.
6. G. Helden, D. Heijnsbergen, G. Meijer. Resonant Ionization Using IR Light: A New Tool To Study the Spectroscopy and Dynamics of Gas-Phase Molecules and Clusters // *J. Phys. Chem.* 2003, v. A107, N 11, p. 1671-1688.
7. R. Selvan, T. Pradeep. Recent advancements in the chemistry of metallocarbohedrenes // *Current Sci.* 1998, v. 74, N 8, p. 666-680.
8. M. Rohmer, M. Bernard, J. Poblet. Structure, reactivity, and growth pathways of metallocarbohedrenes M_8C_{12} and transition metal/carbon clusters and nanocrystals: A challenge to computational chemistry // *Chem. Rev.* 2000, v. 100, N 2, p. 495-542.
9. Q. Zhang, S.P. Lewis. Weak bonding of carbon atoms at corner sites in titanium-carbide nanocrystals // *Chem. Phys. Letters*. 2003, v. 372, p. 836-841.
10. В.В. Ивановская, А.А. Сафонов, А.Л. Ивановский. Межатомные взаимодействия в кубическом нанокристаллите $Ti_{14}C_{13}$ // *Журнал структурной химии*. 2001, т. 42, №4, с. 818-821.
11. R.B. King. Chemical applications of topology and group theory. 34. Structure and bonding in titanocarbohedrene cages // *Inorgan. Chem.* 2000, v. 39, N 13, p. 2906-2908.
12. T.K. Sau, A. Pal, T. Pal. Size regime dependent catalysis by gold nanoparticles for the reduction of eosin // *Journal of Physical Chemistry*. 2001, v. A105, N 38, p. 9266-9272.
13. Г.Д. Илюшин. *Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах*. М.: «Едиториал УРСС», 2003, 376 с.
14. M.J. Frisch et al. Gaussian' 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
15. J.B. Collins, P.R. Schleyer, J.S. Binkley, and J.A. Pople // *J. Chem. Phys.* 1976, v. 64, p. 5142.
16. J.B. Foresman, E. Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods // *Gaussian, Inc. Pittsburgh PA*, 1996.

Статья поступила в редакцию 21.09.2015 г.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ СЕГМЕНТАЦІЇ НАНОКЛАСТЕРІВ $Ti_{14}C_{13}$ І $Ti_{13}C_{14}$

А.А. Лісенко, В.В. Огородніков, В.В. Картузов

Проведені обчислювальні експерименти по сегментації нанокластерів за допомогою програмного комплексу «Gaussian'03» у наближенні теорії функціонала електронної щільності. Показано, що навіть метастабільні плоскі форми типу Ti_5C_4 і Ti_4C_5 можуть мимовільно утворювати нанокластери $Ti_{14}C_{13}$ і $Ti_{13}C_{14}$ різної форми, в залежності від відстані і відносної орієнтації вільних площин. При досить близькому розташуванні площин вони утворюють кубічні нанокластери. При більшому відносному зсуві виникають некубічні форми типу «ковша» і «димеру». Механізм сегментації обумовлений в першу чергу дальною дією металевих атомів з різних площин. Після утворення «каркаса» з атомів металу відбуваються формування зв'язків Ti–C і остаточної конфігурації. Досліджено геометричні та електронні характеристики сегментованих нанокластерів, а також їх енергетична і структурна стабільність. Нанокластери $Ti_{14}C_{13}$ і $Ti_{13}C_{14}$ кубічної форми виявилися набагато стійкішими, ніж некубічні, причому найменша стабільність виявлена в $Ti_{13}C_{14}$ у формі «ковша».

MODELING OF SEGMENTATION OF $Ti_{14}C_{13}$ AND $Ti_{13}C_{14}$ NANOCCLUSERS

A.A. Lysenko, V.V. Ogorodnikov, V.V. Kartuzov

Using the program complex "Gaussian'03" in the Electron density functional theory approach, experiments on segmentation of nanoclusters are conducted. As showed, that even a metastable type flat shapes Ti_5C_4 and Ti_4C_5 can spontaneously form nanoclusters $Ti_{14}C_{13}$ and $Ti_{13}C_{14}$ of different shapes, depending on the distance and the relative orientation of the available planes. When close enough planes, they form cubic nanoclusters. With a larger relative shift they form nanoclusters of "bucket" and "dimer" type. The segmentation mechanism is caused, first of all, by the long-range interaction between metal atoms from different planes. After the formation of the "skeleton" of metal atoms, the formation of Ti–C bond and final configuration is occurred. The geometric and electronic properties of segmented nanoclusters, as well as their energy and structural stability are investigated. Cubic nanoclusters $Ti_{14}C_{13}$ and $Ti_{13}C_{14}$ were much more stable than non-cubic, with the lowest stability $Ti_{13}C_{14}$ found in the form of "bucket".