



УДК 539.2

Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян

**Моделирование межмолекулярного взаимодействия
в системе LaB_6 – MeB_2 в рамках метода
псевдопотенциалов**

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Структурный фактор сложных многоатомных систем представлен как произведение двух структурных факторов. Первый описывает геометрическое расположение атомов внутри элементарной ячейки, второй – геометрическое расположение ячеек в кристалле. Взаимодействие между молекулами – это сумма энергий зонной структуры и электростатической, рассчитанной для атомов, образующих молекулу.

Межмолекулярное взаимодействие – это взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Указанное взаимодействие по природе близко к межатомным и описывается теми же потенциалами, что и межатомные.

Понятие межмолекулярного взаимодействия становится востребованным, когда речь идет о компонентах в сплаве, особенно если они состоят из разных атомов (LaB_6 или MeB_2). Квазибинарная эвтектическая система LaB_6 – MeB_2 представляет научный и практический интерес. Система LaB_6 имеет достаточно сложную структуру, именно поэтому была выбрана как модельная в процессе исследования межмолекулярного взаимодействия. Подход, отработанный на указанной модельной системе, может быть распространен на достаточно широкий класс композиционных материалов.

Молекула по своей структуре представляет собой набор ионов и электронов. Задача данной работы – вычисление взаимодействия между группами ионов двух молекул при постоянном объеме представительной ячейки, которая зависит от структуры кристалла.

Для соединения типа LaB_6 или MeB_2 на элементарную ячейку приходится одна молекула. Из-за большой разницы радиусов бора и металла лучше вычислять энергию электрон-ионной системы, приходящейся не на один атом, а на одну элементарную ячейку. Тогда псевдопотенциал можно конструировать не для одного атома, а для молекулы в целом. Если

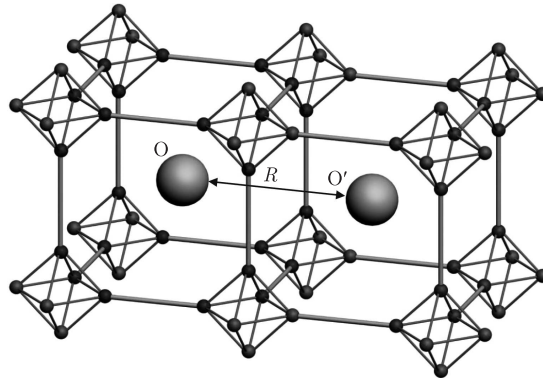


Рис. 1. Кристаллическая решетка LaB_6 , атомы La окружены атомами В. Расстояния между центрами двух молекул $R = \text{O}-\text{O}'$ представляет ребро куба (см. рис. 2, а)

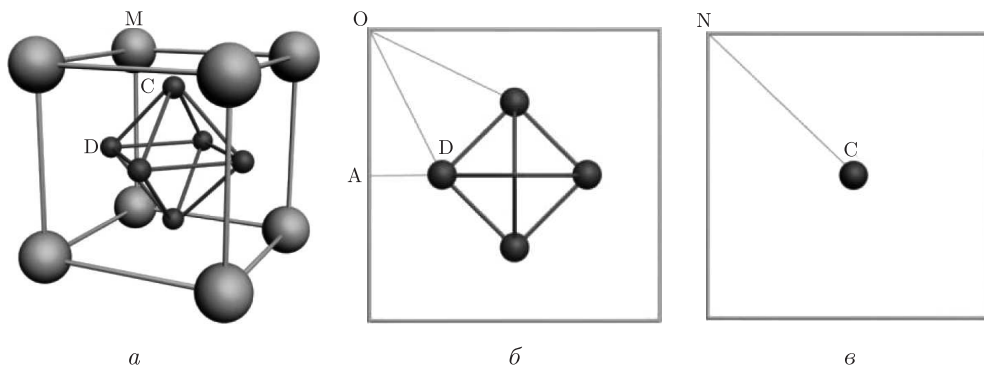


Рис. 2. Кристаллическая решетка LaB_6 : кристаллическая структура (а); атомные плоскости (002) (б) и (004) (в)

в сложных структурах (LaB_6 или MeB_2) начало координат совместить с местоположением атомов La или Me (V, Ti, Cr, Zr, Hf, Nb), то атомы В будут расположены на расстоянии $|\vec{\delta}_j|$ от начала координат и тогда псевдопотенциал опишем формулой

$$V(q) = \frac{1}{\Omega} \left[\Omega_1 V_1(q) + \Omega_2 V_2(q) \sum_{j=1}^n \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right], \quad (1)$$

где Ω_1, Ω_2 и V_1, V_2 — объемы и псевдопотенциалы атомов, входящие в состав соединения; Ω — объем элементарной ячейки; $\vec{\delta}_j$ — радиус-вектор атомов В относительно начала координат; n — число атомов В в элементарной ячейке. Матричный элемент псевдопотенциала многоатомных молекул в формуле (1) фиксирует расположение атомов В относительно атома Me . Псевдопотенциал кристалла — это произведение структурного фактора $S(q)$ и псевдопотенциала молекулы. Межатомное расположение в молекуле уже учтено в формуле (1). LaB_6 представим в виде центрального атома La, окруженного 24 атомами В (рис. 1), но так как каждый из этих борных компонентов принадлежит 4-м атомам La, то можно говорить, что на 1 атом La приходится 6 атомов В (рис. 2).

Если выбрать за начало координат в кристаллической решетке LaB_6 атом La (см. рис. 1), то ближайшие к нему 4 атома В находятся на расстоянии

$$r = MD = \sqrt{OD^2 + OM^2} = \sqrt{\frac{5a^2}{16} + \frac{a^2}{4}} = \frac{3a}{4} \quad (2)$$

(здесь a — параметр (ребро) куба LaB_6), а 2 атома В — на расстоянии

$$r_1 = MC = \sqrt{NC^2 + NM^2} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{16}} = \frac{3a}{4}. \quad (3)$$

Энергия электрон-ионной системы одной молекулы во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу будет равна

$$U = U_0 + U_E + U_{bs}. \quad (4)$$

В U_0 включены: кинетическая энергия свободного электронного газа; обменно-корреляционные эффекты; энергия электронов в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу [1]. Через U_E обозначена электростатическая энергия Эвальда (энергия заряженных ионов), последний член в правой части равенства (4) — энергия электронов во втором порядке теории возмущений, который при 1-м атоме, описывает энергию зонной структуры:

$$U_{bs} = \sum_q V^2(q) \chi(q) \varepsilon(q) S(q), \quad (5)$$

где функции $\varepsilon(q)$ и $\chi(q)$, описывающие экранировку и корреляцию электронов, определены в монографии [2].

Для того чтобы вычислить энергию, согласно формуле (5), необходимо определить псевдопотенциал $V(q)$ (1) для LaB_6 , а также полное число внешних электронов молекулы:

$$V_{\text{LaB}_6}(q) = \frac{1}{\Omega_{\text{LaB}_6}} \left[\Omega_{\text{La}} V_{\text{La}}(q) + \Omega_{\text{B}} V_{\text{B}}(q) \sum_{j=1}^6 \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right]. \quad (6)$$

Тогда элементарную ячейку LaB_6 можно представить как простую кубическую с периодом решетки a (см. рис. 1), а векторы обратной — как

$$\pm \frac{2\pi}{a} \vec{i}; \quad \pm \frac{2\pi}{a} \vec{j}; \quad \pm \frac{2\pi}{a} \vec{k}.$$

Вычислим сумму энергии Эвальда с энергией U_{bs} для молекул. Как известно, сумма энергий Эвальда и зонной структуры U_{bs} — это полный потенциал парного взаимодействия между атомами [1]. Преобразуем выражение для энергии U_{bs} , записав его в пространстве координат. Прежде всего, введем в формулу (5) характеристическую функцию зонной структуры:

$$\Phi_{bs}(q) = (V(q))^2 \cdot \chi(q) \varepsilon(q). \quad (7)$$

Полный потенциал молекулы, зависящий от структуры кристалла, запишем таким образом [2]:

$$\Phi(R) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [\Phi_{bs}(q)] \exp(i\vec{q}\vec{R}) d\vec{q} + U_E = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[\Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi Z^2}{\Omega q^2} \right] \exp(i\vec{q}\vec{R}) d\vec{q}, \quad (8)$$

где R — расстояние между центрами молекул LaB_6 (см. рис. 1). Исходя из распределения электронной плотности молекулы в элементарной ячейке, оценим выражение:

$$Z = Z_{\text{La}} + Z_{\text{B}} \sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j). \quad (9)$$

Присутствие экспоненты в соотношении (9) обусловлено тем, что внешние электроны бора более локализованы вокруг своих ионов, чем такие же электроны у металла.

Переходим к вычислению углов между векторами обратной решетки и радиусами-векторами атомов бора на базы скалярного произведения $\vec{q}\vec{\delta}_j = q\delta_j \cos(\alpha_j)$. Простые расчеты показывают, что для первых векторов обратной решетки $\cos(\alpha) = (\vec{q}\vec{r}/qr) = 2/3$ (для 4-х атомов B) и $\cos(\alpha_1) = (\vec{q}\vec{r}_1/qr_1) = 2\sqrt{2}/3$ для остальных 2-х атомов LaB_6 . Тогда, согласно формул (6) и (9), получаем:

$$(V_{\text{LaB}_6})^2 = V_{\text{La}}^2(q) \left(\frac{\Omega_{\text{La}}}{\Omega} \right)^2 + 4V_{\text{B}}^2(q)(5 + 4\cos(\pi\sqrt{2})) \left(\frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega} \right)^2 + 4V_{\text{La}}(q)V_{\text{B}}(q)(2 + \cos(\pi\sqrt{2})) \frac{\Omega_{\text{La}}\Omega_{\text{B}}}{\Omega^2}, \quad (10)$$

$$Z_{\text{LaB}_6}^2 = Z_{\text{La}}^2 + 4Z_{\text{B}}^2(5 + 4\cos(\pi\sqrt{2})) + 4Z_{\text{La}}Z_{\text{B}}(2 + \cos(\pi\sqrt{2})). \quad (11)$$

Таким же образом конструируется псевдопотенциал для боридов переходных металлов MeB_2 ($\text{Me} - \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ti}$):

$$V_{\text{MeB}_2}(q) = \frac{1}{\Omega_{\text{MeB}_2}} \left[\Omega_{\text{Me}}V_{\text{Me}}(q) + \Omega_{\text{B}}V_{\text{B}}(q) \sum_{j=1}^2 \exp(-i\vec{q}\vec{\delta}_j) \right], \quad (12)$$

$$\vec{\delta}_1 = \frac{2}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}; \quad \vec{\delta}_2 = \frac{1}{3}\vec{a} + \frac{2}{3}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}. \quad (13)$$

Здесь \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} — векторы гексагональной решетки. Обратная решетка тоже будет гексагональной и первые векторы обратной решетки на базисной плоскости равны $|\vec{q}_\perp| = 4\pi/(a\sqrt{3})$, а квадраты псевдопотенциала и полного числа внешних электронов для MeB_2 будут

$$(V_{\text{MeB}_2})^2 = V_{\text{Me}}^2(q) \left(\frac{\Omega_{\text{Me}}}{\Omega_1} \right)^2 + 2V_{\text{B}}^2(q) \left(1 + \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \right) \left(\frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega_1} \right)^2 + 4V_{\text{La}}(q)V_{\text{B}}(q) \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \frac{\Omega_{\text{Me}}\Omega_{\text{B}}}{\Omega_1^2}, \quad (14)$$

$$Z_{\text{MeB}_2}^2 = Z_{\text{Me}}^2 + 2Z_{\text{B}}^2 \left(1 + \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right) \right) + 4Z_{\text{Me}}Z_{\text{B}} \cos\left(\frac{4\pi\sqrt{3}}{3}\right). \quad (15)$$

Отметим, что $\cos(\pi\sqrt{2}) \approx 1$ и $\cos(4\pi\sqrt{3}/3) \approx 1$. Если подставить эти значения в формулы (14) и (15), то для MeB_2 получаем:

$$(V_{\text{MeB}_2})^2 \approx \left(V_{\text{Me}}(q) \frac{\Omega_{\text{Me}}}{\Omega_{\text{MeB}_2}} + 2V_{\text{B}}(q) \frac{\Omega_{\text{B}}}{\Omega_{\text{MeB}_2}} \right)^2, \quad (16)$$

$$Z_{MeB_2}^2 \approx (Z_{Me} + 2Z_B)^2, \quad (17)$$

аналогично и для LaB_6 :

$$(V_{LaB_6})^2 \approx \left(V_{La}(q) \frac{\Omega_{La}}{\Omega_{LaB_6}} + 6V_B(q) \frac{\Omega_B}{\Omega_{LaB_6}} \right)^2, \quad (18)$$

$$Z_{LaB_6}^2 \approx (Z_{Me} + 6Z_B)^2. \quad (19)$$

После подстановки (16), (17) для MeB_2 и (18), (19) для LaB_6 в соотношении с (8) получаем полную энергию молекулы, зависящую от структуры. Проведенный анализ на основе учета только первых векторов обратных решеток исследуемых материалов показывает, что полная энергия молекулы, зависящая от типа кристаллической решетки, представляет алгебраическую сумму энергии парных взаимодействий всех атомов молекулы.

Переходим к вычислению потенциалов взаимодействия пар А–В ($LaB_6 - MeB_2$). Так как энергия взаимодействия двух молекул не зависит от положения других молекул (по аналогии с атомами из монографии [1]), а является функцией только k_F или Z/Ω , можно ввести понятие “средний объем ($\bar{\Omega}$)” и “средний заряд (\bar{Z})” для двух молекул разных типов. Вводится понятие “приближение виртуального кристалла” [1], для которого объем элементарной ячейки равен $(\Omega_1 + \Omega_2)/2$, а псевдопотенциал $-\bar{V} = (V_A + V_B)/2$. Используем приближение, в котором не будем учитывать отклонения $V_A - \bar{V}$ и $V_B - \bar{V}$ в узлах решетки. Как показывает вычислительный эксперимент, эти отклонения достаточно малы. В рамках этого приближения характеристическая функция виртуального кристалла будет представлена как

$$\Phi_{bs}^V(q) = (\bar{V}(q))^2 \cdot \bar{\chi}(q) \bar{\varepsilon}(q). \quad (20)$$

Здесь обменно-корреляционные эффекты вычислены для виртуального кристалла. Эффективное взаимодействие между молекулами в этом случае опишем таким образом:

$$\Phi^V(R_V) = \frac{(Z_A + Z_B)^2}{4R_V} + \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}^V(q) \exp(i\vec{q}\vec{R}_V) d\vec{q}, \quad (21)$$

где Z_A и Z_B — число свободных электронов молекул А и В; R_V — межмолекулярное расстояние в виртуальном кристалле. Если из формулы (20) вычесть энергию, ответственную за взаимодействие отдельных молекул (чистых компонент), то в итоге получим выражение для энергии взаимодействия молекул А и В:

$$\Phi_{A-B}(R_V) = \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \left(V_A(q) \cdot V_B(q) \bar{\chi}(q) \bar{\varepsilon}(q) + \frac{\pi Z_A Z_B}{\Omega_V q^2} \right) \exp(i\vec{q}\vec{R}_V) d\vec{q}. \quad (22)$$

Взаимодействие между группами ионов двух молекул, которое представляет энергию электрон-ионной системы, зависящую от структуры кристалла, будем называть “эффективным взаимодействием” между молекулами (аналогично подходу для атомов [1]).

Для $LaB_6 - MeB_2$ ($Me - Zr, Ti$) были вычислены энергии межмолекулярного взаимодействия между однотипными и разнотипными компонентами, используя метод априорного псевдопотенциала [3]. В табл. 1 представлены результаты вычисления как энергии, так и параметров кристаллических решеток LaB_6 и MeB_2 [4]. Разность расчетных и экспериментальных значений параметров решетки составляет менее чем 2%. Эти сравнения являются первым шагом апробации применяемого метода.

Таблица 1. Энергия межмолекулярного взаимодействия и параметры кристаллических решеток LaB_6 и MeB_2

Характеристика	Энергия, а. е.	Параметры решетки a , c для компонентов, нм	
		расчет	эксперимент
$U_{\text{A-A}} \text{LaB}_6$	-0,8414	0,4153	0,4204
$U_{\text{B-B}} \text{TiB}_2$	-2,1891	0,3026; 0,3232	0,3020; 0,3246
$U_{\text{B-B}} \text{ZrB}_2$	-1,6979	0,3195; 0,3481	0,3170; 0,3530
$U_{\text{A-B}} \text{LaB}_6\text{-TiB}_2$	-0,2233	—	—
$U_{\text{A-B}} \text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$	-0,2076	—	—

Таким образом, в рамках метода псевдопотенциалов энергия электрон-ионной системы, приходящаяся на элементарную ячейку (молекулу), представлена как сумма энергии электронов и ионов, входящих в ее состав. Часть зависящей от типа кристаллической решетки энергии — это энергия ответственная за парное межмолекулярное взаимодействие. При вычислении энергии взаимодействия между разнотипными молекулами принимается приближение модели виртуального кристалла.

Автор выражает благодарность В. В. Картузову за обсуждение изложенного материала и ценные замечания, а также EOARD за финансовую поддержку в рамках гранта УНТЦ Р 510.

1. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. – Москва: Мир, 1968. – 266 с.
2. Хейне В., Коэн М., Уейр Д. Теория псевдопотенциала. – Москва: Мир, 1973. – 557 с.
3. Закарян Д. А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов: Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. – Киев, 1987. – 19 с.
4. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E. et al. Calculation of composition in $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ and $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ eutectics by means of pseudopotential method // J. Europ. Ceramic Soc. – 2011. – **31**, No 7. – P. 1305–1308.

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

Поступило в редакцию 14.06.2012

Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян

Моделювання міжмолекулярної взаємодії в системі $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ у рамках методу псевдопотенціалів

Структурний фактор складних багатоатомних систем представлено як добуток двох структурних факторів. Перший описує геометричне розташування атомів всередині елементарної комірки, другий — геометричне розташування комірок у кристалі. Взаємодія між молекулами — це сума енергій зонавої структури та електростатичної, розрахованої для атомів, що утворюють молекулу.

D. A. Zakarian, A. V. Khachatryan

Modeling of intermolecular interactions in the system $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ within the pseudopotential method

The structure factor of complex polyatomic systems is presented as a product of two structural factors. The first describes the geometrical arrangement of atoms in a unit cell, and the second describes the geometrical arrangement of cells in a crystal. The interaction between molecules is the sum of the band structure energy and the electrostatic energy calculated for atoms forming a molecule.