

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

## II. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Кутюлин С. А., Комарова С. Н., Алиева З. Г., Фролов Ю. А.*

Методом модельно-статистического прогноза с использованием коэффициентов Чебышева, описывающих полиномом Чебышева энергетическое положение уровней и подуровней подрешетки переходного металла и углерода в карбиде, найдены решающие правила для расчета физико-химических свойств и рассчитано их изменение как функции электронного строения карбидов в условиях сжатия.

Ранее [1, 2] осуществлено компьютерное моделирование электронного строения карбидов переходных металлов и их термодинамических свойств, оно позднее [3] позволило методом модельно-статистического прогноза осуществить расчет физико-химических свойств тугоплавких соединений как функции электронного строения атомов подрешетки металла без учета строения подрешетки неметалла, например углерода. Учет электронного строения подрешетки аниона, как оказалось, в ряде случаев [4] вносит определенный вклад в описание физико-химических свойств тугоплавких соединений. В предыдущих сообщениях [6, 7] были представлены материалы компьютерного моделирования физико-химических свойств тугоплавких соединений (халькогениды р.з.э., нитриды переходных металлов) в условиях сравнительно невысоких сжатий (до 300 кбар) и представлена методика такого исследования.

В данной работе осуществлено компьютерное моделирование изменения электронного строения карбидов переходных металлов при изменении степени сжатия от  $\delta=1$  до  $\delta=2$ . В отличие от предыдущих работ [6, 7], аргументами расчета физико-химических свойств карбидов переходных металлов являются найденные по методу [4] коэффициенты Чебышева (с  $X_1$  по  $X_{13}$  для подрешетки металла, с  $X_{14}$  по  $X_{22}$  для подрешетки углерода карбида). Полиномы коэффициентов описывают энергетические полосы уровней и подуровней (в том числе и при изменении их положения с увеличением степени сжатия). Оказалось, что не все, а только некоторые значения коэффициентов Чебышева описывают физико-химические свойства карбидов переходных металлов (табл. 1). Моделируемые на ЭВМ уравнения регрессии удовлетворительно описывают свойства с максимальной ошибкой до 30%. В большинстве же случаев относительная ошибка не превышает 4–10%. Расчетные формулы для описания свойств монокарбидов переходных металлов при степенях сжатия  $\delta=1\div 2$  как функция «информационных» коэффициентов Чебышева имеют следующий вид. Плотность,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$

$$D=75,97X_8+0,05X_{13}+147,18X_{15}-12,68X_{17}-1,32. \quad (1)$$

Температура плавления, °C

$$T=29,48X_{13}+14957,35X_{14}-62634,55X_{19}+9049,51. \quad (2)$$

Характеристическая температура Дебая, К

$$\Theta_D=509,66X_7+5579,41X_{15}+355,15. \quad (3)$$

Энтальпия образования из элементов, ккал/моль

$$\Delta H_{298}^{\circ}=669,15X_{12}+365,95X_{14}+176,72. \quad (4)$$

Значение «информационных» аргументов  $X_i$  (коэффициентов Чебышева) для карбидов переходных металлов при различных степенях сжатия  $\delta=1$  и  $\delta=2$

Состав	Подрешетка металла, $X_i$									
	$X_1$	$X_7$	$X_8$	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_4$	$X_7$	$X_8$	$X_{12}$	$X_{13}$
	$\delta=1$					$\delta=2$				
TiC	0,179	0,352	-0,056	0,006	3,81	0,140	0,162	-0,024	0,002	1,90
VC <sub>0,96</sub>	0,396	0,297	-0,045	0,004	3,67	0,082	0,106	-0,015	0,000	2,18
NbC	-0,168	-0,003	0,007	-0,009	-1,33	-0,130	0,095	-0,006	-0,019	1,63
TaC <sub>0,99</sub>	-0,494	-0,352	0,068	-0,021	-6,8	-0,562	-0,531	0,098	-0,025	-13,3

Примечание. «Информационными» — называются коэффициенты Чебышева, определяемые компьютерным моделированием, как необходимые и достаточные для описания искомой физико-химической функции.  $X_4-d_0$ ;  $X_7$ ,  $X_8-d_1$ ;  $X_{12}$ ,  $X_{13}-s$ ;  $X_{17}$ ,  $X_{18}-p_0$ ;  $X_{22}-p_1$  — инвариантное и линейное изменение соответствующих подуровней со значениями магнитных квантовых чисел 0, 1 и 2.

Таблица 2

Результаты расчета свойств монокарбидов переходных металлов при степенях сжатия  $\delta=1-2$  и сопоставление с литературными данными [5] при  $\delta=1$

Состав	$D$		$\Theta_D$		$-\Delta H_{298}^\circ$	
	$\delta=1$	$\delta=2$	$\delta=1$	$\delta=2$	$\delta=1$	$\delta=2$
TiC	4,92/4,52	14,40	934/936	1156	43,9/40,6	-75
VC <sub>0,98</sub>	5,48/5,23	17,23	934/924	1212	35,4/33,8	-105
NbC	7,82/8,38	14,48	-/736	1034	34,0/37,9	-56
TaC <sub>0,99</sub>	14,4/13,45	24,07	-/919	794	30,6/29,1	-39

Примечание. В числителе приводятся экспериментальные значения [5], в знаменателе — расчетные по формулам (1)–(4). Результаты расчета температур плавления карбидов хотя и совпадают с литературными (например, для карбида титана: 3257/3259), но слабо изменяются с величиной сжатия; 3298°С соответственно для карбида титана при  $\delta=2$  или 2848/3047 для VC<sub>0,98</sub> при  $\delta=1$ , а при  $\delta=2$   $T_{пл}=3514^\circ\text{C}$ .

Оценены такие физико-химические свойства карбидов, как плотность, температура плавления, теплота образования, характеристическая температура Дебая при степени сжатия  $\delta=1$  (табл. 2) и при степени сжатия  $\delta=2$  (что соответствует на адиабате холодного сжатия общему давлению  $>300$  кбар). Как следует из моделируемых параметров зонной структуры, например, для карбида ниобия (табл. 3), при степени  $\delta=1$  экспериментальные и расчетные значения параметров зонной структуры близки между собой.

Исследуя изменение энергетических спектров карбидов титана, ванадия и тантала (рис. 1) по мере сжатия, можно лишь наблюдать перераспределение электронов на  $d$ -подуровнях и передачи части электронов от углерода к металлу. На рисунках рассчитываемые на ЭВМ  $3d_{0,1}$ -полосы углерода на самом деле содержат значительную примесь соответствующих  $p_0$ - и  $p_1$ -состояний, что следует из характера изменения этих полос с изменением величины квазимульса в отличие от полос подрешетки металла соответственно титана и ниобия.

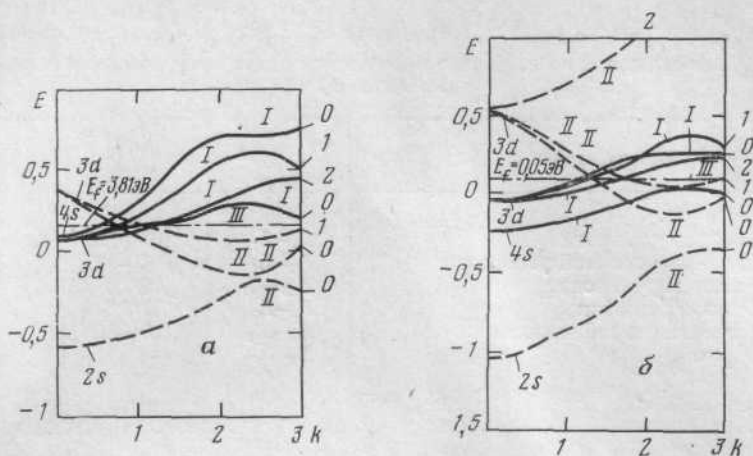


Рис. 1. Карты распределения энергии валентных электронов от величины квазимпульса для уровней и подуровней подрешетки атомов металла и углерода в монокарбиде титана при нормальном давлении (а) ( $\text{Ti}-4s^{0,01} 3d_0^{0,08} 3d_1^{0,38}$ ,  $\text{C}-2s^1 3d_0^{1,94} 3d_1^{3,59}$ ) и при степени сжатия  $\delta=2$  (б) ( $\text{Ti}-4s^2 3d_0^{1,15} 3d_1^{0,37} 3d_2^{0,86}$ ;  $\text{C}-2s^2 3d_0^{1,57} 3d_1^{1,65}$ ); I – атомы металла; II – атомы углерода ( $0,1E=2,72$  эВ); III – положение энергии Ферми

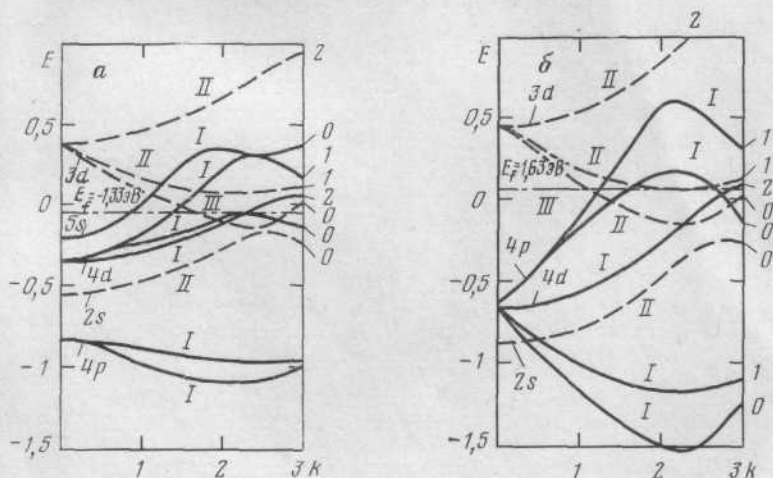


Рис. 2. Карты распределения энергии валентных электронов от величины квазимпульса для уровней и подуровней подрешетки атомов ниобия и углерода в монокарбиде ниобия при нормальном давлении (а) ( $\text{Nb}-5s^{0,08} 4d_0^{1,87} d_1^{0,85} d_2^{3,12} 4p_0^2 p_1^4$ ;  $\text{C}-2s^2 3d_0^{1,28}$ ) и при степени сжатия  $\delta=2$  ( $\text{Nb}-4p_0^{0,67} 4p_1^{0,55} 4d_2^4 4d_1^4 4d_0^2$ ;  $\text{C}-2s^2 3d_0^{1,78}$ ); I – атомы металла; II – атомы углерода; III – положение энергии Ферми, эВ ( $0,1E=2,72$  эВ)

Возможно, что для данных карбидов при сжатии  $\sim 300$  кбар имеет место структурный фазовый переход типа NaCl–CsCl, что и сопровождается увеличением плотности и характеристической температуры Дебая (т. е. уменьшением молекулярной энтропии). Для монокарбида ниобия, как показывают результаты моделирования (рис. 2, табл. 2, 3), имеет, по-видимому, место не только фазовый переход типа NaCl→CsCl, но и электронный фазовый переход. При сравнительно слабом изменении по-

Значения, эВ, основных параметров валентной зоны для монокарбида ниобия при  $\delta=1 \div 2$  (экспериментальные значения приведены в работе [8])

Типы переходов	Обозначения в индексах Бриллюэна	$\delta=1$ теор./эксп.	$\delta=2$
Ширина $s$ -полосы углерода	$\Gamma_1-L_1$	10,3/10,5	14,7
Щель между $s$ - и $p$ -полосой углерода	$L_2-L_1$	6,8/-	11,2
Ширина $p$ -полосы углерода	$\Gamma_{15}-L_3$	7,9/7,0	10,3
Ширина $d$ -полосы ниобия	$\Gamma_3-L_3$	7,9/7,8	22,3
Занятая часть валентной полосы	$E_F-\Gamma_1$	13,3/14,0	25,6
Энергия Ферми	$E_F$	-1,33	1,63

ложения энергии Ферми по мере сжатия, часть электронов  $4p$ -полосы подрешетки металла передается  $3p$ -полосе подрешетки углерода (0,5e). У ниобия  $5s$ -полоса при  $\delta=2$  освобождается полностью, а  $4d$ -полоса оказывается полностью заполненной 10 электронами в основном за счет  $4p$ -полосы ниобия, которая оказывается энергетически выше  $4d$ -полосы ниобия и передает ей практически все свои электроны. Это позволяет утверждать, что карбид ниобия при степени сжатия  $\delta=2$  переходит из металлоподобного состояния в диэлектрик.

Моделируемое изменение знака и величины стандартной энтальпии образования из элементов свидетельствует, что при  $\delta=2$  образуются метастабильные карбидные фазы. Они обладают существенно эндотермическим тепловым эффектом по величине соизмеримым со значениями эндотермических эффектов для азидов свинца и серебра, т. е. с метастабильными фазами, склонными к инициируемому разложению со взрывом. При моделировании изменения электронных уровней и подуровней подрешеток металла и углерода в карбиде по мере сжатия последние изменяются симбатно со степенью сжатия, т. е. в соответствии с формулируемым ранее [6, 7] аналогом принципа Кюри. Это позволяет считать разумным порядок предсказываемых физико-химических величин. Пока необъяснима слабая зависимость температуры плавления карбидов от изменения электронного строения с увеличением степени сжатия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вашукон И. А., Кутолин С. А., Дугчак Я. И. Укр. физ. ж., 1978, т. 23, № 2, с. 241.
2. Вашукон И. А., Кутолин С. А. Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979, с. 29.
3. Кутолин С. А., Когюков В. И. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 2, с. 337.
4. Кутолин С. А., Когюков В. И., Комарова С. Н., Смирнова Е. Г. Там же, 1980, т. 54, № 1, с. 35.
5. Самсонов Г. В., Вилицкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976. 555 с.
6. Кутолин С. А., Алиева З. Г., Алиев Ф. Г. Ж. физ. химии (в печати).
7. Кутолин С. А., Алиева З. Г., Алиев Ф. Г., Смирнова Е. Г. Там же, в печати.
8. Жураковский Е. А. Электронная структура тугоплавких соединений. Киев: Наук. думка, 1976, с. 130.

Новосибирский институт инженеров  
железнодорожного транспорта  
Институт народного хозяйства  
Баку

Поступила в редакцию  
22.IV.1982