

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Особенности созревания эмульсий с микрокристаллами октаэдрического габитуса // Журн. науч. и прикладной фото- кинематографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 17–22.
2. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Сергеева И.А., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза и созревания на свойства и фотографические характеристики микрокристаллов AgBr // Журн. науч. и прикладной фото- кинематографии. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 11–17.
3. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. – Л.: Химия, 1980. – 673 с.
4. Сергеева И.А., Шапошникова Е.В., Бондаренко П.С., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза на проводимость микрокристаллов галогенидов серебра // Журн. науч. и прикладной фото- кинематографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 23–30.
5. Мейклар П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 400 с.
6. Hamilton J., Brady L.F. The role of mobile ions in latent-image formation // J. Phys. Chem. – 1962. – V. 66. – P. 2384–2396.
7. Derri R.J., Spoonhower J.P. Drift mobility, electron trapping and diffusion limited kinetics in sulfur-sensitized AgBr microcrystals // J. Appl. Phys. – 1985. – V. 57. – № 8. – P. 2806–2811.
8. Kaneda T. A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains of the basis of Gurney-Mott model // J. Imag. Sci. – 1989. – V. 33. – № 4. – P. 115.
9. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф. Быстрозатухающий фотоэлектрический эффект в бромиде серебра // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1988. – Т. 33. – № 5. – С. 371–373.
10. Новиков Г.Ф., Грабчак С.Ю., Алфимов М.В. Вклад свободного электрона в СВЧ-поглощение, индуцированное импульсом света в плавленом бромиде серебра. 300 К // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 1. – С. 18–26.
11. Грабчак С.Ю., Новиков Г.Ф., Моисеева Л.С., Любовский М.Р., Алфимов М.В. Алфимов М.В. Фотодиэлектрический эффект и фотопроводимость в порошкообразном бромиде серебра. 300 К // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 2. – С. 134–140.
12. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Алфимов М.В. Исследования элементарных стадий фотолиза галогенидов серебра методом микроволновой фотопроводимости // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 3. – С. 204–212.
13. Новиков Г.Ф. Электрон-ионные процессы в микрополидисперсионных галогенидах серебра. Противоречивость литературных данных // Журн. науч. и прикладной фото- кинематографии. – 1997. – Т. 42. – № 6. – С. 3–13.
14. Колесников Л.В. Свойства микрокристаллов галогенидов серебра и контактных систем на их основе: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Кемерово, 1997. – 46 с.
15. Kliver K.L. Space charge in ionic crystals. I. Silver halides containing divalent cations // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27. – P. 705–717.
16. Kliver K.L. Space charge in ionic crystals. II. The electron affinity and impurity accumulation // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – № 4A. – P. 1241–1246.
17. Tan Y.T. Ionic defects in silver halides, surface and bulk // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. – 1991. – V. 54. – № 4. – P. 457–463.

УДК 537.9

ЭНЕРГИЯ И ОБЪЕМ РАСТВОРЕНИЯ ВОДОРОДА В ГЦК РЕШЕТКЕ АЛЮМИНИЯ

А.Г. Липницкий, О.В. Лопатина, И.П. Чернов

Томский политехнический университет

E-mail: loks@fnsm.tpu.edu.ru

Произведены первопринципные расчеты характеристик взаимодействия водорода с алюминием. Исследовано влияние перестройки атомной структуры на величину энергии и объема растворения водорода в металле. В рамках модели химической связи в металлах изучено влияние водорода на изменение электронной плотности в алюминии и проанализирован механизм возникновения избыточного объема, вносимого водородом в металл.

1. Введение

В связи с важностью описания механизмов изменения и прогнозирования свойств материалов в условиях взаимодействия с водородом [1–3] направлены усилия многих исследователей на изучение характеристик взаимодействия водорода с металлами.

Энергия растворения водорода является одной из основных характеристик такого взаимодействия, определяющая концентрацию примеси водорода при заданных внешних условиях и тем самым влияющая на все физические и механические свойства системы металл-водород. Избыточный объем, вносимый водородом в материал, представ-

ляет другую величину, с которой связаны многие практические важные явления. Избыточный объем приводит к дальнотечущим взаимодействиям между атомами водорода и направленной миграции водорода в поле упругих напряжений в разбавленных металл-водородных системах. Эти взаимодействия ответственны за скопление водорода в областях с растягивающими напряжениями и выделение гидридов в полях напряжений вблизи вершин трещин, снятию дальнотечущих полей дислокаций и увеличения их подвижности. Рассмотрение отмеченных и других явлений, связанных с энергией и объемом растворения водорода в материалах можно найти в книге [1] и обзорной ра-

боте [2]. В данной работе мы ограничиваемся изучением энергии и объема растворения одиночного атома водорода в ГЦК решетке алюминия на основе расчетов характеристик системы водород-алюминий из первых принципов.

Первопринципные методы играют большую роль в получении детальной информации об особенностях взаимодействия водорода с металлами в дополнение к результатам экспериментальных исследований. При этом большое число теоретических работ посвящено установлению особенностей взаимодействия одиночного атома водорода с металлической матрицей как основы для детального понимания многих физических эффектов, имеющих место в разбавленных металл-водородных системах [2]. Алюминий занимает особое место в этих исследованиях в качестве модельного ГЦК металла, достаточно простого для проведения расчетов с большим количеством атомов в расчетной ячейке и в тоже время имеющий широкие технологические приложения.

Цель данной работы: дать физическую интерпретацию возникновения избыточного объема создаваемого водородом, до сих пор не рассматривавшейся с привлечением первопринципных методов исследований, и рассмотреть зависимость между объемом и энергией растворения водорода в алюминии.

2. Метод расчета

Расчеты рассмотренных в работе характеристик взаимодействия водорода с ГЦК решеткой алюминия проводились «из первых принципов» в модели сверхъядер. На рис. 1 показаны положения тетра- и октапоров в ГЦК решетке, в центры которых помещались атомы водорода. Цифрами обозначены атомы алюминия, через которые проходит плоскость (111). Расчетная ячейка имела размеры $2a \times 2a \times 2a$ в направлениях [100], [010] и [001], где a — постоянная решетки, и включала 32 атома алюминия с одним атомом водорода в тетра- либо октапоре. Выбранный размер ячейки достаточен для вычисления энергии растворения водорода в ГЦК решетке алюминия с точностью 0,01 эВ в методе сверхъядер [4].

Первопринципные вычисления выполнялись, в рамках теории функционала плотности (ТФП) [5] с применением метода псевдопотенциала [6] и пакета программ ABINIT [7]. Обменно-корреляционный функционал описывался в приближении локальной плотности [8] с параметризацией предложенной в работе [9]. Взаимодействие электронов с атомным ядром описывается псевдопотенциалом, имеющим форму Клеймана-Биландера [10]. Эта форма включает s - и p -нелокальность и основана на первопринципном полулокальном псевдопотенциале Хаманна [11]. Полная энергия рассчитывалась интегрированием по зоне Бриллюэна с использованием сетки точек $12 \times 12 \times 12$, выбранной по схеме [12]. Заполнение электронных состояний

Кона-Шема задавалось согласно схеме Ферми-Дирака с энергетическим параметром размытия поверхности Ферми 0,025 эВ. Псевдоволновые функции электронов задавались разложением по плоским волнам вплоть до энергии обрезания 700 эВ, что обеспечивало точность расчета энергии растворения водорода не хуже 0,01 эВ. Процедура самосогласованного расчета электронной плотности проводилась до достижения точности в расчете полной энергии расчетной ячейки $2,7 \cdot 10^{-5}$ эВ. Релаксация атомной структуры к минимуму конфигурационной энергии принималась достигнутой, если силы, действующие на каждый атом, не превышали $2,5 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å. При этом абсолютное значение давления в системе не превышало 10^3 Па, что определяло равновесный объем сверхъядер. В результате расчетов получен равновесный параметр решетки для ГЦК Al $a=3,96$ Å и объемный модуль всестороннего сжатия $B=83,964$ ГПа. Эти данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями $a=4,05$ Å, $B=76,9$ ГПа из работы [14] и с результатами теоретических расчетов [13] ($a=3,99$ Å и $B=83,2$ ГПа).

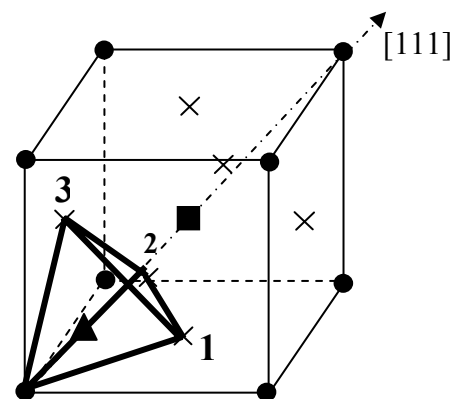


Рис. 1. Расположение междоузлий в ГЦК решетке Al: ▲ — октаэдрическое и ■ — тетраэдрическое междоузлия, ● — атомы Al

3. Результаты расчетов энергии и объема растворения водорода в алюминии

Энергия растворения примеси водорода в матрице алюминия рассчитывалась по формуле

$$\Delta E = E(\text{Al}_{32}) + \frac{1}{2} E(\text{H}_2) - E(\text{Al}_{32}\text{H}). \quad (1)$$

Здесь $E(\text{Al}_{32}\text{H})$ — полная энергия релаксированной сверхъядерки с примесью водорода в тетра- либо октапоре, $E(\text{Al}_{32})$ — полная энергия сверхъядерки без примеси водорода и $E(\text{H}_2)$ — энергия двухатомной молекулы водорода, равная $-30,88$ эВ согласно нашим расчетам по изложенной выше методике. Формула (1) задает выигрыш в энергии при удалении атома водорода из молекулы и помещении его в междоузлие ГЦК решетки алюминия. Рассчитанные нами по этой формуле энергия растворения водорода в октаэдрическом междоузлии $\Delta E(\text{O}) = -0,53$ эВ и в тетраэдрическом междоузлии

$\Delta E(T) = -0,46$ эВ. Отрицательный знак энергии растворения указывает на термодинамическую нестабильность примеси водорода в ГЦК решетке алюминия в согласии с результатами недавних расчетов из первых принципов [4] и экспериментальными данными [15, 16]. При этом из наших расчетов следует, что атому водорода энергетически выгодно занимать тетрапору. Разница энергий водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом междоузлиях равна 0,07 эВ, что хорошо согласуется с соответствующей величиной 0,13 эВ, полученной авторами работы [4]. Небольшое количественное расхождение можно объяснить использованием в работе [4] приближения сверхмягкого псевдопотенциала.

В результате растворения атома водорода в кристалле алюминия появляется избыточный объем, который в методе сверхячейки определяется разницей объемов сверхячеек с примесью водорода и в отсутствии примеси. При этом расчетная величина избыточного объема не зависит от выбора сверхячейки, если она имеет достаточно большой размер. В работе [4] было установлено, что расчетная величина энергии растворения водорода практически не меняется (в пределах 0,01 эВ) для сверхячеек с 32, 64 и 108 атомами алюминия. Это указывает на адекватность описания релаксационных смещений атомов уже в сверхячейке из 32 атомов алюминия. Поэтому мы проводили расчеты для сверхячейки этого размера и, можно утверждать, что рассчитанные нами величины избыточных объемов 4,81 и 3,22 Å³ для водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях, соответственно, качественно правильно отражают изменения объема, вносимые водородом в алюминий. Для сравнения приведем величину избыточного объема 3,97 Å³, которую вносит водород в октаэдрическом междоузлии алюминия, полученную авторами работы [17] из расчетов методом погруженного атома. Результаты других расчетов избыточного объема водорода в металлах из первых принципов нам не известны. Экспериментальные данные по избыточному объему водорода в алюминии также отсутствуют из-за его слабой растворимости в этом металле, что не позволяет провести измерения в рамках существующих экспериментальных методик [17]. Результаты наших расчетов качественно согласуются с экспериментально определенными избыточными объемами водорода в других металлах: 2,48 Å³ (Ni), 2,78 Å³ (Ti), 3,11 Å³ (Zr) и 2,9 Å³ (Fe) (данные взяты из работы [17]). Более высокое значение рассчитанной нами величины избыточного объема коррелирует с меньшей растворимостью водорода в алюминии в сравнении с перечисленными металлами.

Происхождение вносимого водородом избыточного объема с точки зрения химической связи в металлах можно понять из исследования изменений зарядовой электронной плотности, вызванных растворением водорода в металлах.

На рис. 2 изолиниями показана разность величин электронных плотностей в плоскости (111) в

сверхячейках с атомом водорода и без примеси водорода при идентичных положениях атомов алюминия в узлах ГЦК решетки. Цифрами обозначены три ближайшие к атому Н (помещенного в тетрапору) атома Al, через которые проходит плоскость (111), показанная ранее на рис. 1. Таким образом, из рис. 2 видно, что вносимая электронная плотность резко возрастает с приближением к протону (контурные линии в этой области располагаются настолько близко, что сливаются в черное пятно; чтобы не загромождать рисунок этой деталью мы сочли за необходимость представить его белым пятном), что связано с экранировкой его положительного заряда. В то же время наблюдается увеличение электронной плотности также и в соседних междоузельных областях, не содержащих атом водорода. Аналогичное распределение вносимой водородом электронной плотности наблюдалось нами и в других плоскостях возле атома водорода, в том числе и для атома водорода в октаэдрическом междоузлии. Результаты соответствующих расчетов изменений электронной плотности здесь не приводятся из-за их качественного подобия результатам, представленным на рис. 2. Таким образом, характерной особенностью изменения электронной плотности, связанной с внесением атома водорода, является ее возрастание в междоузельных областях.

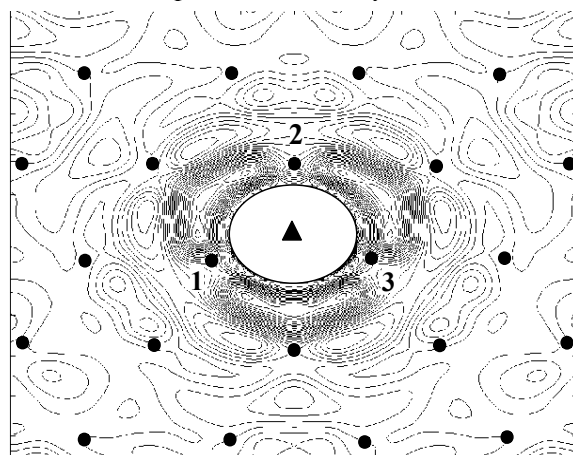


Рис. 2. Разность зарядовых плотностей валентных электронов. Контуры плотности даны в единицах e/Ω с масштабом 0,001, где e – заряд электрона, а Ω – объем элементарной ячейки, а $\bullet$, $\blacktriangle$ – положение атомов Al и H соответственно

Поведение электронной плотности в междоузельных областях составляет важный элемент установления равновесного объема металлов в рамках модели металлической связи, развитой на основе многочисленных расчетов электронной структуры [18]. Согласно этой модели выигрыш в зонной энергии электронов обуславливает стремление атомов металла к уменьшению расстояний между ними, что приводит к увеличению электронной плотности в междоузельных областях и возрастанию давления электронного газа, зажатого в междоузлиях. В результате противодействия этих тенденций устанавливается равновесный объем металла при неко-

торой величине междоузельной электронной плотности [18]. Развитая модель успешно объяснила наблюдаемые закономерности в различиях величин модуля всестороннего сжатия металлов, которые хорошо согласуются со значениями модуля всестороннего сжатия однородного электронного газа с плотностью, равной средней электронной плотности в междоузлиях металла [18].

Увеличение электронной плотности в междоузлиях при внесении примеси водорода нарушает существующий баланс между сжимающими и растягивающими тенденциями в металле. Для установления нового равновесного объема решетка расширяется в области воздействия атома водорода под действием увеличенного давления со стороны электронного газа в междоузлиях с более высокой средней электронной плотностью. Это объясняет появление избыточного объема, вносимого водородом, в рамках рассмотренной выше модели химической связи в металлах.

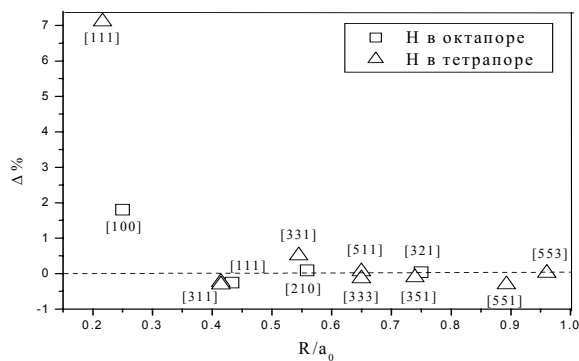


Рис. 3. Смещение атомов алюминия вдоль кристаллографических направлений, где $\Delta = ((\vec{R} - \vec{R}_0) / \vec{R}_0) \cdot 100\%$, а $\vec{R}_0, \vec{R}$ — положение атомов Al относительно атома H до и после релаксации атомной структуры соответственно

Интересно отметить, что согласно нашим расчетам абсолютная величина энергии растворения в тетраэдрическом междоузлии (–0,46 эВ) меньше, чем в октаэдрическом междоузлии (–0,53 эВ), в то же время величины объемов растворения в тетрапоре (4,81 Å³) больше чем в октапоре (3,22 Å³). Отмеченная особенность требует объяснения на атомном уровне, поскольку в континуальной среде, несомненно, существует однозначная связь — чем больше объем образования точечного дефекта, тем

больше его энергия образования. Рассмотрим особенности релаксационных смещений атомов вокруг атома водорода, расположенного в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях. На рис. 3 представлены величины смещений атомов алюминия по кристаллографическим направлениям от атома водорода. Как видно из рисунка, смещения от атома водорода в тетраэдрическом междоузлии больше по величине и распространяются на большие расстояния, что объясняет происхождение большего избыточного объема, вносимого атомом водорода при занятии тетраэдрического междоузлия. С другой стороны, большие смещения атомов указывают и на более значительное уменьшение энергии системы в результате релаксации атомной структуры. Представленный анализ смещений атомов согласуется с результатами расчетов энергий релаксации атомной структуры после помещения атома водорода в междоузлия (разницы энергии сверхъядерки при расположении атомов алюминия в узлах идеальной решетки с атомом водорода в междоузлии и энергии той же сверхъядерки с равновесными положениями атомов) [18]. Без учета энергии релаксации разница энергий водорода в тетраэдрическом и октаэдрическом междоузлиях положительна, а в результате атомной релаксации эта разница меняет знак. Таким образом, однозначная связь между энергией и объемом растворения водорода в металле отсутствует, и эти параметры определяются особенностями в перестройке атомной структуры, вызванной вносимым водородом.

4. Заключение

Расчеты из первых принципов энергии растворения показывают, что водород занимает тетраэдрическое междоузлие в ГЦК решетке алюминия и является термодинамически нестабильной примесью в кристалле. Обнаружена корреляция в величинах энергии и объема растворения H в Al. Установлено, что такие особенности обусловлены значительно большими смещениями атомов металла при занятии водородом тетраэдрического междоузлия. Из анализа изменений самосогласованной электронной плотности, вносимых атомом водорода в алюминий, дана физическая интерпретация появления избыточного объема в металле в рамках модели химической связи в металлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. В.Н. Агеева, И.Н. Бекмана и др. — М.: Наука, 1987. — 69 с.
2. Myers S.M., Baskes M.I. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids // *Rev. Mod. Phys.* — 1992. — V. 64. — № 2. — P. 559–617.
3. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. — М.: Энергоатомиздат, 2004. — 270 с.
4. Wolverton C., Ozolins V., Asta M. Hydrogen in aluminum: First-principles calculation of structure and thermodynamics // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — № 23. — P. 144109-1-14410916.
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1964. — V. 136. — № 3B. — P. B864–B871.
6. Phillips J.C., Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential // *Phys. Rev.* — 1958. — V. 112. — № 3. — P. 685–695.
7. <http://www.abinit.org>
8. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — V. 140. — № 4A. — P. A1133–A1138.
9. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 45. — № 23. — P. 13244–13249.

10. Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. — 1982. — V. 48. — № 20. — P. 1425–1428.
11. Hamann D.R. Generalized norm-conserving pseudopotentials // Phys. Rev. B. — 1989. — V. 40. — № 5. — P. 2980–2987.
12. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. — 1976. — V. 13. — № 12. — P. 5188–5192.
13. Lu G., Orlowski D. e. a. Energetics of hydrogen impurities in aluminum and their effect on mechanical properties // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 65. — № 6. — P. 064102-1-064102-7.
14. Хирт Дж., Лоте Й. Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — 599 с.
15. Ichimura M., Katsuta H., Sasajima Y., Imabayashi J. Hydrogen and deuterium solubility in aluminum with voids // Phys. Chem. Solids. — 1988. — V. 49. — № 10. — P. 1259–1267.
16. Yong G.A., Scully J.R. The Diffusion and Trapping of Hydrogen in High Purity, Polycrystalline Al // Acta Mater. — 1998. — V. 46. — № 18. — P. 6337–6349.
17. Ruda M., Farkas D., Abriata J. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — № 14. — P. 9765–9774.
18. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча и др. — М.: Мир, 1987. — 259 с.

УДК 539.238

ЦВЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНАТА ЦИРКОНИЯ (IV)

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Томский государственный университет
E-mail: onm@xf.tsu.ru

Проведено физико-химическое исследование процессов формирования пленкообразующего раствора на основе комплексного соединения флуоресцеината циркония (IV). Показана возможность использования этих соединений для получения цветных пленок. Установлены оптимальные условия синтеза покрытий от ярко-желтого до красного цветов.

В современной технике в качестве пленочных материалов широко применяют оксидные, нитридные и металлические покрытия [1, 2]. Функциональные возможности таких пленок — это изменение химических, электрических и оптических свойств поверхности материала, повышение его устойчивости и долговечности при эксплуатации в агрессивных средах. Нанесение тонких цветных пленок позволяет решать задачи по перераспределению спектрального состава и интенсивности световых потоков, создавать источники света с необходимым спектром излучения [3]. Такие покрытия могут быть получены на основе цветных оксидов, но диапазон цветности окрашенных оксидов все еще невелик.

Целью настоящей работы было получение пленок, позволяющих расширить диапазон цветности в видимой области изделий из стекла. В качестве исходных систем для решения этих задач были выбраны комплексные соединения с органическими красителями, которые широко применяют в текстильной и лакокрасочной промышленности [4]. Цветные пленки получали из пленкообразующих растворов комплексных соединений (ПОРКС) на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и ксантенового красителя — флуоресцеина. Структура флуоресцеина представлена на рис. 1.

Выбор флуоресцеина основан на том, что это соединение может образовывать окрашенные комплексы, в его строении присутствуют две функциональные группы (—ОН, —СООН), по которым воз-

можно комплексообразование. Наличие π -сопряженной системы трех бензольных колец предполагает хорошую адгезию ПОРКС с поверхностью подложки [5] в момент ее вытягивания, что в практическом отношении очень важно. Цирконий (IV) является хорошим комплексообразователем. Оксихлорид циркония растворяется в этиловом спирте, склонен к гидролизу с последующей конденсацией. Это приводит к управлению вязкостью (практически важной технологической характеристикой ПОРКС) и дает возможность получать качественные пленки требуемой толщины.

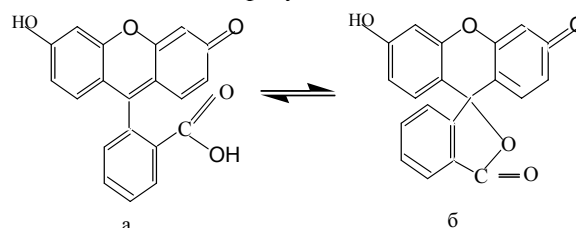


Рис. 1. Структура флуоресцеина: а) флуоресцеин жёлтый (хиноидная форма), б) диоксифлуоран бесцветный (лактонная форма)

ПОРКС готовили путем растворения в 96 мас. % этиловом спирте флуоресцеина и оксихлорида циркония марки «хч» в мольном соотношении 20:1 соответственно. Растворы выдерживали в течение получаса в термостате при 308 К до приобретения оранжевой окраски. Процессы формирования ПОРКС исследовали фотометрически [6] с помощью фотоколориметра ФЭК-2 при $\lambda=440$ нм,