

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Особенности взаимодействия водорода с никелем: расчеты из первых принципов
УДК 669.24:669.788.001.24

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	У Мэняо		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ	Чернов Иван Петрович	д.м-ф.н., профессор		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Екатерина Валентиновна	кандидат философских наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Елизавета Сергеевна			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер Андрей Маркович	д.т.н., доцент		

Томск – 2019 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность) 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

_____ Лидер А.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	У Мэняо

Тема работы:

Особенности взаимодействия водорода с никелем: расчеты из первых принципов	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Поведение водорода в кристаллической решетке никеля.
--	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	– Обзор литературных источников; – Оптимизация атомной структуры и релаксация решетки системы никель-водород при различной концентрации водорода в никеле; – Расчет энергии связи водорода с никелем; – Вычисление магнитного момента системы никель-водород; – Расчет профилей диффузионных барьеров и коэффициентов диффузии водорода в никеле; – Анализ полученных результатов, выявление особенностей взаимодействия водорода с никелем; – Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; – Социальная ответственность; – Заключение.
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	– Расчетные ячейки системы никель-водород при различной концентрации водорода; – Энергии связи водорода с никелем в зависимости от концентрации водорода; – Профили диффузионных барьеров для атома водорода в решетке никеля; – Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в никеле.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Исаева Елизавета Сергеевна, доцент Отделение общетехнических дисциплин
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Екатерина Валентиновна, доцент Школа инженерного предпринимательства, Отделение социально-гуманитарных наук
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
1. Водород в никеле 2. Основные методы и приближения в расчетах из первых принципов 3. Детали и результаты расчета 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ	Чернов Иван Петрович	д.м-ф.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	У Мэняо		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	У Мэняо

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистрант	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Определение стоимости ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых информационных и человеческих. Затрата на реализацию равно 162082,9 рублей.</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Нормы амортизации – 20%, нормы премии по счету заработной платы – 0,3; коэффициент доплат и надбавок – 0,3; районный коэффициент – 1,3; коэффициент дополнительной зарплаты – 15% Знакомство и отбор норм и нормативов расходования ресурсов</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Отчисления во внебюджетные фонды – 27,1% Знакомство с системой налогообложения, со ставками налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Потенциальные потребители результатов исследования Разработка анализа конкурентоспособности Выполнение SWOT-анализа проекта.</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Проведение оценки ресурсной и финансовой эффективности исследования.</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет НИ
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Меньшикова Екатерина Валентиновна	кандидат философских наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	У Мэняо		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ71	У Мэняо

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Тема ВКР:

Особенности взаимодействия водорода с никелем: расчеты из первых принципов	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования является поведение водорода в решетке никеля. Рабочая зона: компьютерная лаборатория.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	- ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" - ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) - ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	–Отклонение показателей микроклимата –Превышение уровня шума –Недостаточная освещенность рабочей зоны

3. Экологическая безопасность:	–Данное исследование не наносит вреда окружающей среде, но они могут быть наносить вред в процессе создания этих вычислительных оборудования. –Многое сырье, используемое в сборке вычислительных оборудования, является токсичным, которые должны быть обработаны правильно.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	–Возможные ЧС являются сильные морозы и пожар

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Исаева Елизавета Сергеевна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	У Мэняо		

Школа Инженерная школа ядерных технологий



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Уровень образования магистратура

Направление подготовки 03.04.02 «Физика конденсированного состояния»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

Период выполнения _____

Форма представления работы:

магистерская диссертация
(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
19.02.2018	Аналитический обзор литературы.	15
26.03.2018	Оптимизация атомной структуры и релаксация решетки системы никель-водород при различной концентрации водорода в никеле.	15
03.09.2018	Вычисление избыточного объема, вносимого атомом водорода в решетку никеля и расчет энергии связи водорода с никелем, определение магнитного момента системы никель-водород.	10
11.02.2019	Исследование профилей диффузионных барьеров для атома водорода в решетке никеля и вычисление температурной зависимости коэффициентов его диффузии.	15
29.04.2019	Анализ полученных результатов, выявление особенностей взаимодействия водорода с никелем.	10
25.05.2019	Социальная ответственность.	15
25.05.2019	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	15
25.05.2019	Заключение.	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ	Чернов Иван Петрович	д.м-ф.н., профессор		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	д.т.н., доцент		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 109 страниц, 17 рисунков, 20 таблиц, 56 литературных источников, 1 приложение.

Ключевые слова: система никель-водород, расчеты из первых принципов, энергия связи, диффузионные барьеры, коэффициенты диффузии.

Объектом исследования является поведение водорода в кристаллической решетке никеля.

Цель работы – теоретическое изучение особенностей взаимодействия водорода с никелем и вычисление профилей диффузионных барьеров и температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в никеле. Все расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием методов псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованных в пакете программ ABINIT [1].

В процессе исследования проводились: оптимизация атомной структуры и релаксация решетки системы Ni–H при различной концентрации водорода в никеле; расчет избыточного объема, вносимого атомом водорода в решетку никеля, энергии связи водорода с никелем и магнитного момента системы Ni–H; определение всех возможных диффузионных скачков атома H в решетке никеля и расчет профилей диффузионных барьеров для них; вычисление температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в никеле.

В результате исследования установлено, что атомам водорода энергетически более выгодно занимать октаэдрические междоузлия в решетке никеля. Наибольшая энергия связи водорода с никелем наблюдается при относительной концентрации водорода $X = H/Ni = 0,75$. Получено, что наименьшие барьеры диффузии водорода в решетке никеля находятся между октаэдрическими и тетраэдрическими междоузлиями: при переходе из тетра- в октаэдрическое междоузлие барьер составляет 0,22 эВ, а в обратном направлении – 0,60 эВ.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: при растворении водорода в никеле с

относительной концентрацией $X = \text{H}/\text{Ni}$ от 0,0625 до 0,25 изменение параметров решетки металла составляет 0,14–2,0%. При более высоких концентрациях водорода ($X \geq 1,0$) изменения параметров решетки никеля более значительны и в случае системы NiH_2 достигают 42,7%. Вычисленные параметры аррениусовской зависимости коэффициента диффузии водорода в никеле от температуры: энергия активации диффузии $Q = 14,80$ ккал/моль, предэкспоненциальный множитель $D_0 = 53,61 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Степень внедрения: результаты работы были представлены на XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования свойств защитных покрытий из никеля в химически активных средах и описания процессов диффузии водорода в решетке никеля.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в изучении особенностей взаимодействия водорода с никелем и исследование процесса его диффузии, что может быть использовано в дальнейшем при разработке защитных покрытий от коррозии конструкционных материалов в химически активных средах.

В будущем планируется проведение первопринципных расчетов профилей диффузионных барьеров для атомов водорода на поверхности никеля.

Оглавление

Введение.....	13
Глава I Водород в никеле.....	17
1.1 Растворение водорода в металлах и растворимость водорода в никеле.....	17
1.2 Фазовая диаграмма системы Ni-H.....	19
1.3 Атомная и электронная структуры системы Ni-H.....	20
1.4 Энергия связи водорода в никеле.....	24
1.5 Диффузия водорода в металлах.....	26
Глава II Основные методы и приближения в расчетах из первых принципов.	32
2.1 Основные приближения.....	32
2.1.1 Адиабатическое приближение.....	33
2.1.2 Одноэлектронное приближение.....	34
2.1.3 Зонное приближение.....	36
2.1.4 Приближение локальной плотности.....	37
2.1.5 Приближение обобщённого градиента.....	38
2.2 Метод псевдопотенциала.....	39
2.3 Метод проекционных присоединенных волн.....	42
2.4 Уравнение Кона–Шема.....	43
Глава III Детали и результаты расчета.....	46
3.1 Схема и детали расчета.....	46
3.2 Результаты и обсуждение.....	49
3.2.1 Магнитный момент и параметры решетки.....	49
3.2.2 Энергия связи водорода в никеле.....	52
3.2.3 Избыточный объем.....	54
3.2.4 Диффузии водорода в никеле.....	55
Глава IV Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	60
4.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	60
4.2 SWOT-анализ.....	62
4.3 План проекта.....	64
4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	65
4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	67
4.4.2 Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	68
4.4.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	70

4.4.4 Накладные расходы.....	71
4.4.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта...	72
Выводы.....	72
Глава V Социальная ответственность.....	73
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	73
5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства.....	73
5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.....	75
5.2 Производственная безопасность.....	76
5.2.1 Анализ вредных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.....	77
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.....	83
5.3 Экологическая безопасность.....	84
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	85
Вывод.....	86
Заключение.....	88
Список используемых источников.....	90
Приложение А.....	96

Введение

Никель широко используют в кораблестроении, в электротехнике, при изготовлении различной химической аппаратуры и никель-металлогибридных аккумуляторов и для многих других целей. Он также используется для хранения водорода в водородной энергетике. В своем неизменном виде этот материал находит применение в качестве защитного покрытия, защищающего от коррозии. Такие защитные покрытия на железе и других металлах можно получить с помощью двух способов: гальванопластикой или плакировкой. Повышенной коррозионной стойкостью обладают сплавы из никеля. Особенно соединения этого металла с железом, молибденом, хромом и медью. Катализаторы, содержащие никель, находят широкое применение, в частности в таких реакциях как гидрирование, алкилирование, гидроалкилирование, в процессах крекинга и др.

Водород является наиболее распространенным элементом во вселенной. Взаимодействие водорода с переходными металлами – это одно из основных научных направлений исследований материалов. Научный интерес, в частности, представляет взаимодействие водорода с никелем. Интенсивное насыщение никеля водородом приводит к его охрупчиванию: так при испытаниях на растяжение относительное удлинение чистого никеля при 20°C не зависит от скорости деформации, тогда как удлинение никеля, насыщенного водородом, уменьшается с ее понижением. Отметим, что относительно высокая стойкость электролитического никеля обусловлена его высокой пассивностью, в то время как никель металлургический более активен. Это различие обусловлено содержанием в никеле водорода.

Изучение взаимодействия водорода с металлом началось с изучения системы металл-водород известным физиком Томасом Грэмом в 1866 году. С тех пор система металл-водород постепенно становится горячей темой, которую изучают люди во всем мире. Сжигание водорода не приводит к загрязнению окружающей среды пылью, окисью углерода, углекислым газом, свинцовыми соединениями и другими загрязнителями, будущее – лучшая

чистая энергия. С 1964 года, когда Рейли и др. из Брукхейвенской национальной лаборатории в США изобрели самый первый водородный накопитель Mg_2Ni в истории, водородная энергетическая система до сих пор остается одной из популярных областей науки и техники. В настоящее время существует множество научных конференций по исследованию металл-водородных систем. В настоящий момент интерес представляют исследования: расположения атомов водорода в металле и форма его движения, термодинамика химических реакций водорода и металлов, диффузия водорода в металле, новые гидриды и гидротропы, материалы для хранения водорода и т.д.

Металлический гидрид является простейшей молекулой, которая является ключевой и модельной молекулой для понимания особенностей взаимодействия металла и водорода в гидридах переходных металлов с $3d$ - и $4d$ -состояниями. В 1986 г. D.P. Chong et al. спрогнозировал свойства основного состояния всех трехмерных переходных металлических гидридов. После 1987 года В.А. Соменков и другие описал кристаллическую структуру и объемный эффект гидридов переходных d -металлов, таких как марганец, железо, родий и т.д. Все атомы водорода в гидриде этих переходных металлов занимают октаэдрические участки [2]. Понятовский и др. из Института физики твердого тела Российской академии наук (ISSP RAS) синтезировали $3d$ и $4d$ гидриды переходных металлов при давлении водорода 9 ГПа при 500 °C [3] и 1000 °C [4]. Они обнаружили, что гидриды всех переходных металлов группы VI-VIII необходимо синтезировать под высоким давлением, за исключением Pd, который может образовывать гидрид при низком давлении. Система Rh-H и Pd-H с относительной концентрацией водорода $x \approx 1$ имеют ГЦК структуру [5]. В 2009 году Цуй Синь и другие [6] использовали теорию функционала плотности для изучения механических, магнитных и электрических свойств гидридов переходных металлов RhH и PdH_x . Приведены некоторые надежные механические параметры и интересные магнитные свойства. В последние десятилетия проводятся интенсивные исследования механических,

электрических и магнитных свойств гидридов переходных металлов, а также процесса адсорбции водорода на поверхность переходных металлов и диффузионное поведение в объеме кристаллов, проблем хранения водорода в материалах из переходных металлов и т.д.

Водород является наименьшим химическим элементом из всех известных с высоким химическим сродством с металлическими веществами. Водород диффундирует быстрее, чем любое другое вещество в металле, однако механизм быстрой диффузии до сих пор до конца не ясен. Диффузия и миграция водорода в металлах являются важным аспектом определения поведения водорода в металлах. Атомы водорода имеют высокую подвижность в переходных металлах. В настоящее время имеется много сообщений о адсорбции и диффузии водорода на поверхности металлов.

В 2002 году Weststrate et al. изучали взаимодействие между водородом и поверхностью Rh(111) с использованием фотоэмиссии рентгеновского ядерного излучения высокого разрешения в реальном времени. Лай и другие [7] исследовали в 2005 году адсорбционные и колебательные свойства водорода на поверхности Rh(111) с использованием теории функционала электронной плотности. В их работе были рассчитаны равновесные конфигурации и энергии адсорбции для каждого высокосимметричного участка адсорбции. Также была рассчитана диффузия водорода на поверхности Rh(111) и определена траектория движения атома водорода в процессе диффузии.

В 2008 г. Вей и другие [8] использовали теорию функционала электронной плотности для изучения диффузионного поведения одного атома водорода в идеальной решетке плутония. В 2009 году Хан и другие [9] изучили из первых принципов диффузионное поведение водорода в титане. Ими было показано, что атомы водорода в ГПУ решетке титана перескакивают из одного октаэдрического междоузлия в другое через тетраэдрическое междоузлие.

К настоящему времени накопилось достаточное большое количество как экспериментально, так и теоретически полученной информации о поведении атомов водорода в объеме металла, однако в литературе практически

отсутствует информация о поведении атомов водорода в объеме никеля. Расчеты из первых принципов атомной и электронной структуры системы никель-водород позволят выявить особенности взаимодействия водорода с никелем на микроскопическом уровне. Термин «из первых принципов» (*ab initio* в зарубежной литературе) означает отсутствие экспериментально установленных подоночных параметров при проведении квантово-механических расчетов, т.е. изначальные входные параметры определяются исходя из общеизвестных фундаментальных законов и физических постоянных [10]. Теория функционала электронной плотности – это наиболее успешный и многообещающий аппарат описания электронной структуры материалов из первых принципов.

Целью данной работы является теоретическое изучение особенностей взаимодействия водорода с никелем и вычисление профилей диффузионных барьеров и температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода в никеле. Расчеты выполняются в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, которые реализованы в пакете программ ABINIT [1].

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Ознакомиться с известными в литературе данными о системе Ni–H.
2. Изучить метод псевдопотенциала и особенности его применения.
3. Провести оптимизацию атомной структуры и релаксацию решетки системы Ni–H при различной концентрации водорода.
4. Рассчитать избыточный объем, вносимый атомом водорода в решетку никеля, энергию связи Ni–H и магнитный момент системы Ni–H.
5. Выявить все возможные диффузионные скачки атома H в решетке Ni при концентрации водорода ~ 6 ат.%. и рассчитать профили диффузионных барьеров для них
6. Вычислить температурную зависимость коэффициентов диффузии водорода в никеле.
7. Выявить особенности взаимодействия водорода с никелем.

Глава I Водород в никеле

1.1 Растворение водорода в металлах и растворимость водорода в никеле

Водород в различной степени активно поглощается большинством металлов и сплавов и удерживается в них уже при комнатной температуре при атмосферном давлении. Количество водорода, которое может поглотить тот или иной металл, зависит от его температуры и состояния поверхности. Отметим, что способность металлов растворять в себе водород определяется природой их взаимодействия с атомами примеси, которую позволяют детально изучить современные методы квантовомеханических расчетов, начиная с проникновения водорода в решетку металла и заканчивая формированием устойчивых химических соединений, в частности гидридов.

В узком диапазоне концентраций смеси водорода и никеля могут образовывать лишь несколько различных структур, с очень разными свойствами. Описание таких свойств имеет важно для понимания процессов образования гидрида никеля. При комнатной температуре, наиболее стабильной формой никеля является гранецентрированной кубической (ГЦК) структура α -никеля. Это довольно мягкий металлический материал, который может растворить лишь очень небольшую концентрацию водорода, не более 0,002 масс.% при 1455°C, и только 0,00005 масс.% при 25°C. Фазу твердого раствора водорода в никеле, имеющую такую же кристаллическую структуру, как и исходный никель, называют α -фазой. При температуре 25°C водород можно растворить в никеле под давлением ~ 6 кбар, но водород выйдет из металла, если давление упадет ниже 3,4 кбар [11].

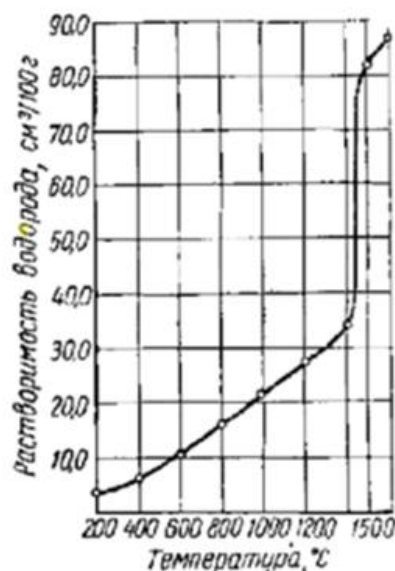


Рисунок 1 – Растворимость водорода в никеле в зависимости от температуры

Растворимость водорода в никеле заметно выше по сравнению с другими металлами подгруппы железа и меди и резко увеличивается с повышением температуры (рисунок 1). Относительно высокая растворимость водорода в никеле обусловлена малыми размерами атомов Н по сравнению с атомами Ni, что позволяет им легко внедряться в междоузлия кристаллической решетки металла. Проблема высокой растворимости водорода особенно актуальна при сварке изделий из никеля и сплавов с его высоким содержанием, поскольку высокая концентрация водорода (особенно вместе с окисью никеля NiO) в области сварного шва приводит к возникновению, так называемого, водородного охрупчивания, что в конечном итоге приводит к образованию пор и микротрещин в изделиях. Для предотвращения водородного охрупчивания обычно стремятся не просто уменьшить концентрацию водорода, связывая его в стойкие летучие соединения, но и хорошо раскислять металл сварочной ванны, поскольку при недостаточном раскислении металла негативное влияние водорода на свойства и характеристики сварного шва усиливается [12].

1.2 Фазовая диаграмма системы Ni-H

Система Ni-H может представлять собой как гидрид, так и твердый раствор (фазовая диаграмма [13] приведена на рисунке 2). Гидриды имеют фиксированную стехиометрию, а твердый раствор нет: водород является примесью и не имеет жестко заданного расположения. Упругое взаимодействие H-H в твердом растворе играет важную роль в никеле и является в значительной степени ответственным за несмешиваемость твердого раствора водорода в металле с гидридом никеля. Гидрид никеля существует в равновесии при высоких давлениях при температурах ниже критической точки. Он имеет ГЦК решетку из атомов Ni с атомами H, расположенными в октаэдрических междоузлиях [14]. Занятие всех октаэдрических междоузлия атомами H приведет к образованию гидрида с $X = \text{H}/\text{Ni} = 1,0$; гидрид формируется при концентрациях водорода в диапазоне от $X = 0,6 \div 1,0$, с наибольшей вероятностью при значениях X от 0,8 до 0,9. В ряде исследований [13] обнаружен гидрид с X выше, чем 1,0, однако в ряде случаев возможность такой ситуации не доказана [15]. При значениях $X > 1,0$ атомы водорода всегда наряду с октаэдрическими междоузлиями будут занимать и тетраэдрические междоузлия. Гидрид NiH с $X \sim 1,0$ в отличие от ферромагнитного никеля является парамагнетиком с положительным коэффициентом температурной зависимости удельного электрического сопротивления [16].

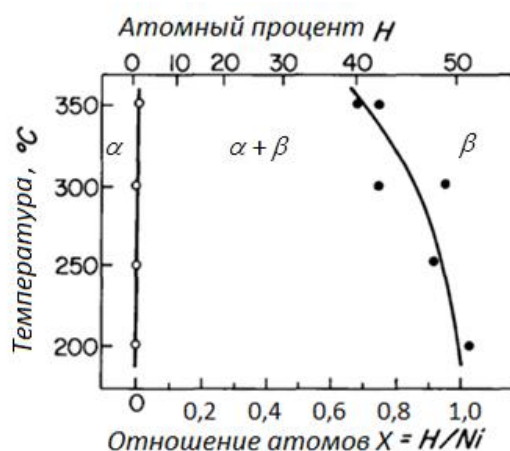


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма Ni-H, белые и черные точки изображают границы фазовых переходов

Кристаллографические исследования системы Ni–H были проведены в основном с помощью дифракции рентгеновских лучей (XRD, [17]), хотя нейтронография позволяет выявить расположение атомов водорода в решетке никеля. Большинство измерений рентгеноструктурным анализом были сделаны при комнатной температуре, хотя в некоторых случаях, структура изучалась Ni–H и при более низких температурах.

В процессе наводороживания никеля значительных изменений в его структуре не наблюдается, пока содержание водорода не достигает определенного значения $X_{\max} \sim 0,6$, при котором дифракционная картина начинает значительно изменяться. При дальнейшем наводороживании интенсивность линий, соответствующих чистому Ni уменьшается, а интенсивность линий β -гидрида увеличивается, пока линии Ni полностью не исчезают. Увеличение содержания H в β -гидриде приводит к возрастанию параметра решетки β -гидрида.

Водород действует как отвердитель, предотвращая сдвиги и скольжения атомов никеля относительно друг друга в кристаллической решетке. Варьируя количество растворенного водорода и формы его присутствия в гидриде никеля (выпавшей фазы), можно контролировать такие механические свойства получаемого гидрида никеля, как твердость, пластичность и прочность при растяжении. Гидрид никеля с повышенным содержанием водорода, может быть тяжелее и прочнее, но менее пластичен, чем чистый никель. Потери пластичности происходят из-за трещин, возникающих за счет неупругой деформации под действием водорода, и пустот, образующихся при растяжении вследствие образования гидридов [18]. Водородное охрупчивание никеля представляет угрозу при его использовании в качестве конструкционного материала в турбинах при высоких температурах [19].

1.3 Атомная и электронная структуры системы Ni-H

Исследованию влияния водорода на различные свойства никеля посвящено достаточно большое количество работ, однако большая часть из них

посвящена изучению макроскопических характеристик системы металл-водород. Ниже мы рассмотрим несколько работ, целью которых явилось теоретическое изучение атомной и электронной структуры чистого никеля и системы Ni-H. Так в работе [20] была оптимизирована постоянная кристаллической решетки Ni. В расчетах использовался кластер, содержащий 43 атома никеля, и такой же кластер, с одним вакантным узлом в центре (то есть содержал 42 атома никеля). На рисунке 3 представлены результаты расчета энергии связи никеля в кластере из 43 атомов в зависимости от постоянной кристаллической решетки a . Из рисунка 3 видно, что минимальному значению энергии связи (4,46 эВ) соответствует параметр решетки $a = 0,358$ нм, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями (4,45 эВ и 0,352 нм, соответственно).

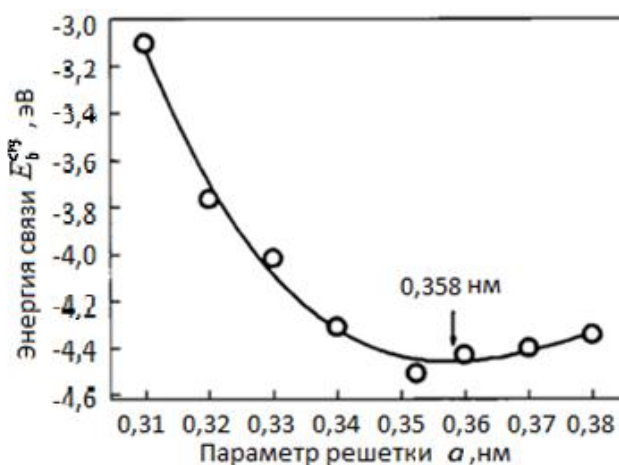


Рисунок 3 – Энергии связи атома водорода в никеле в зависимости от постоянной кристаллической решетки. Кружки являются вычисленными точками.

Линия является экстраполяционной кривой

В работе [21] были изучены изменения электронных состояний Ni в зависимости от концентрации H. Расчеты в данной работе проводились методом линеаризованных МТ-орбиталей в приближении атомной сферы ASA (atomic-sphere approximation) [22] с использованием приближения локальной спиновой плотности для обменно-корреляционного потенциала [23] и приближения замороженного остова, когда ядра водорода, являлись

фиксированным положительным зарядом. Однако, эти расчеты не являлись первопринципными и позволили лишь качественно оценить влияние водорода на электронную структуру Ni.

В работе [21] рассматривалась ячейка, в которой находилось четыре атома Ni, расположенных в узлах 1-4 решетки (рисунок 4). Атомы H размещались в октаэдрических междуузлиях (положения 5-8 на рисунке 4). Для вычисления зонной структуры использовались специальные сферы радиусом $S_H=0,1582a$ для водорода и $S_{Ni}=0,382a$ для никеля. При таких радиусах перекрывание сфер для Ni-H и Ni-Ni составляет $0,04a$ и $0,057a$ соответственно.

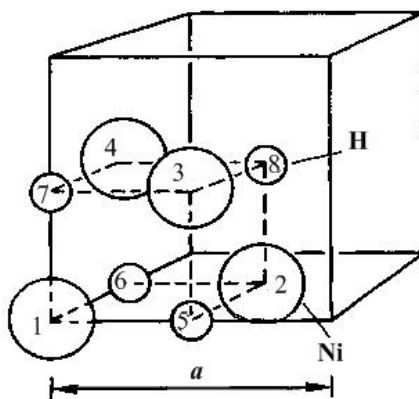


Рисунок 4 – Элементарная ячейка кристалла Ni использованная в работе [21].

a – постоянная решетки

В таблице 1 приведены полученные в работе [21] значения постоянной решетки Ni в зависимости от концентрации H. В работе [21] постоянная решетки $a_{\text{расч}}$ рассчитывались из зависимости давления P от объема V элементарной ячейки. Равновесный объем V_0 определялся из условия:

$$P(V_0) = 0. \quad (1.1)$$

С другой стороны значения постоянной решетки $a_{\text{эксп}}$ определялись с помощью экспериментальной формулы

$$a_{NiH_x} = \left(a_{Ni}^3 + 4X\Delta V_H \right), \quad (1.2)$$

где a_{Ni} – постоянная решетки чистого никеля, X – относительная концентрация водорода в никеле, ΔV_H – увеличение объема элементарной ячейки в расчете на один добавленный в нее атом водорода (определялась из эксперимента).

Таблица 1 – Постоянные решетки $a_{\text{расч}}$ и $a_{\text{эксп}}$ гидридов NiH_x , полученные в работе [22].

X	$a_{\text{расч}}, \text{\AA}$	$a_{\text{эксп}}, \text{\AA}$
0	3,49	3,52
0,25	3,56	3,59
0.5	3,61	3,66
0,75	3,67	3,72
1	3,69	3,72

В работе [21] показано, что плотность электронных состояний, соответствующая энергии Ферми сначала увеличивается, достигает максимума при концентрации водорода, соответствующей стехиометрическому составу $\text{NiH}_{0,25}$, а затем падает. Это объясняется тем, что при больших концентрациях водорода $3d$ -зон в никеле полностью заполняются, т.е. уровень Ферми находится выше $3d$ -зон, а, следовательно, плотность электронных состояний будет ниже при энергии равной энергии Ферми. Также было отмечено, что при энергии Ферми плотность электронных состояний стехиометрических растворов Ni_4H и Ni_2H выше, чем чистого Ni .

В таблице 2 представлены результаты расчетов магнитных моментов в атомных сферах в зависимости от концентрации H . Согласно представленным данным при увеличении концентрации H намагниченность системы металл-водород уменьшается, и при содержании водорода выше $X = 0,75$ система Ni-H становится парамагнитной. Также установлено, что электронная плотность значительно увеличена вблизи ядер водорода в соединениях NiH_x по сравнению со свободным атомом водорода. Это объясняется переносом заряда от атомов никеля к атомам водорода.

Таблица 2 – Магнитный момент в магнетонах Бора μ_B , рассчитанный в работе [21] в каждой атомной сфере (рисунок 4) в зависимости от концентрации водорода в элементарной ячейке

Сфера	Ni	NiH _{0.25}	NiH _{0.5}	NiH _{0.75}	NiH
1	0,646	0,7440	0,45	0,00	0,00
2	0,646	0,3805	0,45	0,00	0,00
3	0,646	0,3805	0,17	0,00	0,00
4	0,646	0,3805	0,17	0,00	0,00
5	-0,0045	-0,0036	-0,0025	0,00	0,00
6	-0,0045	-0,0036	-0,0025	0,00	0,00
7	-0,0045	-0,0036	-0,0042	0,00	0,00
8	-0,0045	-0,0040	-0,0042	0,00	0,00

1.4 Энергия связи водорода в никеле

Согласно общепринятому мнению, атом и ион водорода очень малы по сравнению с атомами металла и практически не вызывают сильного искажения его кристаллической решетки. В работе [20] была изучена энергия связи водорода в кластере из атомов никеля в зависимости от его зарядового состояния: положительный ион H^+ , отрицательный ион H^- и нейтральный атом H . Расчет проводился для кластеров двух видов: О–кластер (октаэдрический кластер) и Т–кластер (тетраэдрический кластер) с октаэдрической и тетраэдрической координацией водорода, соответственно. На рисунке 5 представлены результаты вычисления зависимости полной энергии связи кластера никель-водород от расстояния между атомом H и ближайшим к нему атомом Ni . Для О–кластера вне зависимости от состояния водорода низкие значения полной энергии лежат в широком диапазоне длин связи $Ni-H$. Это может быть объяснено следующим образом. Широкий минимум энергии в диапазоне $0,17 \div 0,20$ нм означает, что энергия связи водорода с атомами никеля не чувствительна к длине связи $Ni-H$, поэтому можно считать, что между атомами водорода и никеля нет сильных связей в этой области. Это

также означает, что октаэдрическое междоузлие в Ni является достаточно большим, чтобы держать атом водорода или ион.

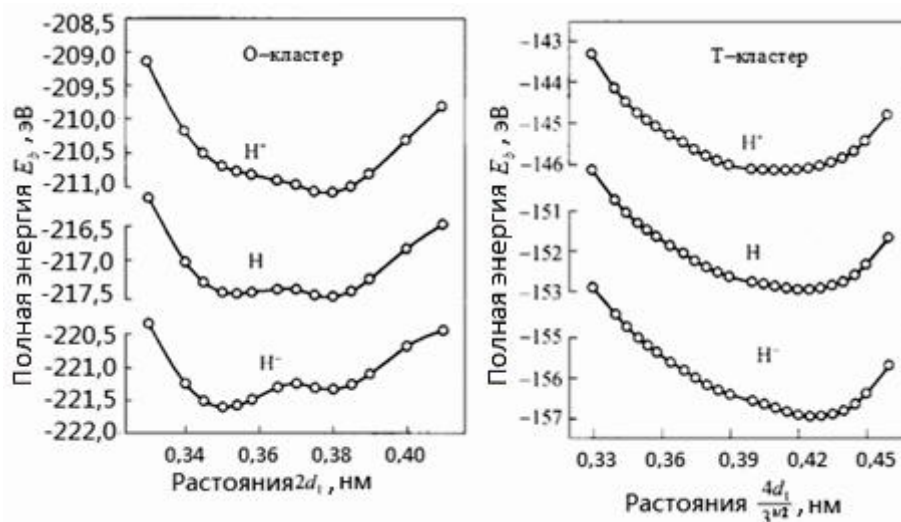


Рисунок 5 – Полная энергия кластера Ni-H в зависимости от длины d связи Ni-H

Для Т-кластера три кривые еще более похожи друг на друга, и высокие энергии связи приходятся также на диапазон 0,17–0,20 нм. Энергия связи атома Н в никеле составила в О-кластера и Т-кластера –6,0 эВ и –5,4 эВ, соответственно. Это означает, что водород, как и указывалось выше, предпочитает занимать октаэдрические междоузлия. Следует отметить, что ионы Н в междоузлиях Ni не должны существовать в виде чистых ионов, и электроны должны быть распределены между Н и Ni. В отличие от кластера, легированного нейтральным атомом Н, в кластерах с ионами Н отсутствуют или добавлены электроны. Это приводит к разнице в кулоновском потенциале кластеров, а, следовательно, к различным значениям. Тем не менее, все три кривые как для О-кластера, так и для Т-кластера имеют одинаковую форму, что указывает на отсутствие влияния зарядового состояния водорода в никеле на тип зависимости. Рассчитанный в работе [20] радиус тетраэдрического междоузлия в Ni $r_T = 28.0$ пм, радиус октаэдрического междоузлия в Ni $r_O = 51,6$ пм. В работе [24] получено, что атом водорода предпочитает заполнять только октаэдрические междоузлия.

1.5 Диффузия водорода в металлах

Для простоты описания процесса диффузии, рассмотрим движение атомов примеси в некоторой простой кубической решетке. Выделим некоторые две соседние атомные плоскости 1 и 2 (рисунок 6) [25]. Теперь, если мысленно разделить кристалл на достаточно тонкие слои с поперечным сечением L^2 и толщиной d , то на каждую плоскость будет приходиться некоторое количество атомов примеси. Пусть это будет N_1 в плоскости 1 и N_2 в плоскости 2. В результате направленного диффузионного процесса эти атомы пройдут через плоскость А.

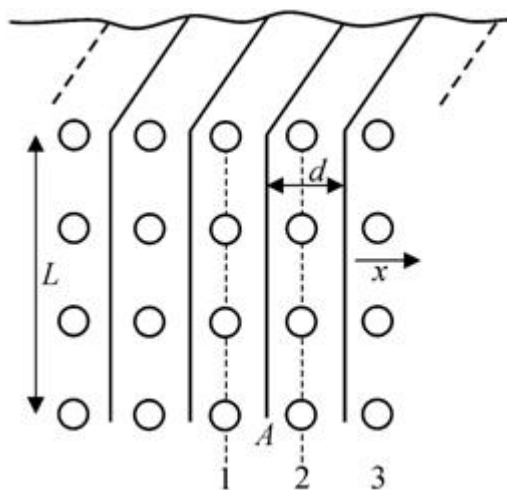


Рисунок 6 – Геометрическая схема диффузии в объеме простого кубического кристалла

Для расчета результирующего потока атомов введем несколько допущений, а также две новые переменные C_1 и C_2 – объемные концентрации атомов примесей в плоскостях 1 и 2. Тогда $C_1 = \frac{N_1}{L^2 d}$ и $C_2 = \frac{N_2}{L^2 d}$, где $L^2 d$ – объем выделенного атомного слоя. Каждый атом примеси совершает в среднем один прыжок за $1/f$ секунд. Допустим, что атомы могут с одинаковой вероятностью совершать прыжки либо вправо, либо влево. После одного прыжка атом, находившийся прежде в плоскости 2, перейдет либо в плоскость 1, либо в плоскость 3. Если каждый атом примеси совершит только один прыжок, то половина атомов из числа N_1 , находившихся в плоскости 1,

переместится в одном направлении. Следовательно, за период времени $1/f$ плоскость A слева направо пересечет $1/2N_1$ атомов. Аналогично за тот же период времени $1/2N_2$ атомов пройдет через плоскость справа налево. Результирующее количество атомов примеси $\frac{dN}{dt}$, проходящих за 1 секунду через плоскость A , точно равно разности между этими двумя потоками.

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}(N_2 - N_1) = -\frac{f}{2}(N_2 - N_1) = -\frac{f}{2}L^2 d(C_2 - C_1), \quad (1.3)$$

где dN обозначает результирующее количество атомов, движущихся в направлении слева направо, а $C_1 > C_2$. Концентрации C_1 и C_2 можно связать друг с другом через градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$. Тогда $C_2 - C_1 = \frac{dC}{dx}d$, следовательно,

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}L^2 d^2 \frac{dC}{dx} \text{ или}$$

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1.4)$$

если принять $\frac{fd^2}{2} = D$. Левая часть уравнения (1.4) является плотностью потока диффундирующих атомов сквозь плоскость A . Постоянная D выражается точно таким же соотношением, как и при анализе одномерного движения атомов:

$$D = \frac{fd^2}{6}. \quad (1.5)$$

Частота прыжков f в этом уравнении не совпадает с частотой в уравнении $D = \frac{fd^2}{2}$. Параметр fd^2 в формуле (1.5) зависит от свойств материала и от температуры и называется коэффициентом диффузии.

Учтем теперь то, что диффундирующие атомы могут двигаться в трех направлениях. Рассмотрим простую кубическую структуру. Каждый атом может поменяться местами с любым из своих шести ближайших соседей (рисунок 7), но только один из шести прыжков переведет атом из плоскости 2 в плоскость 1.

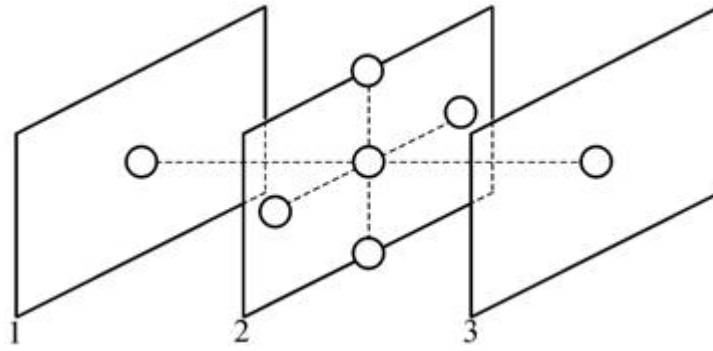


Рисунок 7 – Геометрическая схема обмена мест с шестью ближайшими соседями в простой кубической решетке

Следовательно, уравнение (1.4) преобразуется к виду

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{6} L^2 d^2 (C_2 - C_1) \quad (1.6)$$

или

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1.4)$$

где $D = \frac{fd^2}{6}$.

Обозначим плотность потока диффундирующих атомов $\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = J$,

тогда уравнение (1.4) можно представить в виде

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \text{ или, для трехмерного случая, } J_x = -D \text{grad} C. \quad (1.7)$$

где D – коэффициент диффузии, C – концентрация водорода.[26]

Выражение (1.6) широко известно как первый закон Фика для диффузии в изотропной среде. В общем случае диффузия анизотропна, поэтому коэффициент диффузии D зависит от направления и представляет собой тензор второго ранга. Второй закон Фика учитывает то, что поток атомов в процессе диффузии может меняться, т. е. принимает во внимание нестационарность потока. Большинство экспериментальных методов измерения коэффициента диффузии D основано на создании условий, близких к макроскопическому одномерному перемещению атомов. Расчет коэффициента диффузии D по экспериментальным данным проводится с помощью закона Фика или одной из

его модификаций. Кроме того, коэффициент диффузии для тонких мембран зависит от толщины сечения, это связано с тем, что при тонких сечениях не выполняется первый закон Фика, так как не достигается независимость концентрации от плотности поляризующего тока. Для нахождения закона распределения концентрации водорода и по объему конструктивного элемента в любой момент времени нужно решить уравнение диффузии с начальными и граничными условиями, соответствующими рассматриваемой задаче. Большой интерес представляют работы Катлинского В.М. [27]. Он провел большую работу по анализу и статистической обработке опубликованных экспериментальных данных для коэффициента диффузии водорода в различных металлах. Причем автор при анализе исключал из рассмотрения резко отклоняющиеся данные и использовал метод наименьших квадратов для нахождения значений D и E в аррениусовской зависимости:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.8)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации при диффузии, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Известно, что миграция некоторого вещества в материалах может быть осуществлена путем конвекции и диффузии. В газах и жидкостях вещество может мигрировать путем конвекции и диффузии, но вещество не может мигрировать конвекцией в твердых телах. Единственный способ миграции в твердых телах – это диффузия. Диффузия – это постоянное движение атомов или молекул из одного места в другое в условиях теплового движения и т.д. Диффузия веществ в металлах имеет различный характер в зависимости от структуры металла. В металлах существует много видов диффузионных механизмов, однако мы выделим три основных механизма диффузии: междоузельный механизм, механизм переноса и вакансионный механизм.

Междоузельный механизм характеризуется перемещением атомов из одного междоузлия в кристалле в другое. Диффузия по этому механизму в основном характерна для небольших атомов, таких как водород, азот или

углерод, которые легко растворяются в твердых телах за счет этого механизма диффузии. В случае больших атомов этот механизм маловероятен, так как в результате своего большого размера их миграция из одного междоузлия в решетке в другое будет сопровождаться заметными искажениями кристаллической решетки. Междоузельный механизм диффузии является относительно простым среди всех остальных механизмов диффузии.

Механизм переноса представляет собой диффузионную модель, в которой происходит непосредственный обмен местоположениями двух соседних друг с другом атомов. Такой перенос атомов будет приводить к значительным искажениям кристаллической решетки за счет одновременного смещения навстречу друг другу двух диффундирующих атомов. Диффузионные барьеры для распространения по этому механизму достаточно велики, а сам механизм маловероятен.

Вакансионный механизм диффузии отвечает за процессы самодиффузии в металлах и диффузии крупных атомов в твердых растворах, поскольку в кристалле всегда имеется некоторая равновесная концентрация вакансий. Причем с ростом температуры равновесная концентрация вакансий в кристалле будет расти, что будет приводить к более высокой вероятности осуществления этого механизма диффузии.

Ниже мы рассмотрим несколько работ, целью которых явилось теоретическое изучение диффузии атомов водорода в металлах, схожих по своим магнитным или структурным свойствами с никелем. Так в работе [28] было установлено, что в случае, когда в кристалле железа нет вакансий, первичным механизмом миграции водорода является миграция атомов водорода из одного тетраэдрического междоузлия в другое соседнее. При наличии вакансий миграция атомов водорода преимущественно осуществляется через октаэдрические междоузлия. Для миграции атомов водорода из одного тетраэдрического междоузлия в другое требуется преодолеть энергетический барьер, высотой 0,39 эВ. Также было выявлено, что наличие атомов водорода в решетке железа, с одной стороны, препятствует

самодиффузии его атомов, а с другой, уменьшает энергию, необходимую для образования вакансий в решетке железа.

В другой теоретической работе [29] было показано, что учет релаксации решетки палладия понижает барьеры диффузии водорода в ней и делает их асимметричными для одинаковых междоузлий. В нерелаксированной решетке октаэдрическое междоузлие энергетически более выгодно для атома водорода по сравнению с тетраэдрическим (рисунок 8). Релаксация решетки металла вокруг атома водорода, находящегося в тетраэдрическом междоузлии, делает это междоузлие энергетически более выгодным для водорода, чем близлежащее нерелаксированное октаэдрическое. Кроме того, было отмечено, что распределение барьеров по высоте не изменяется с учетом релаксации.

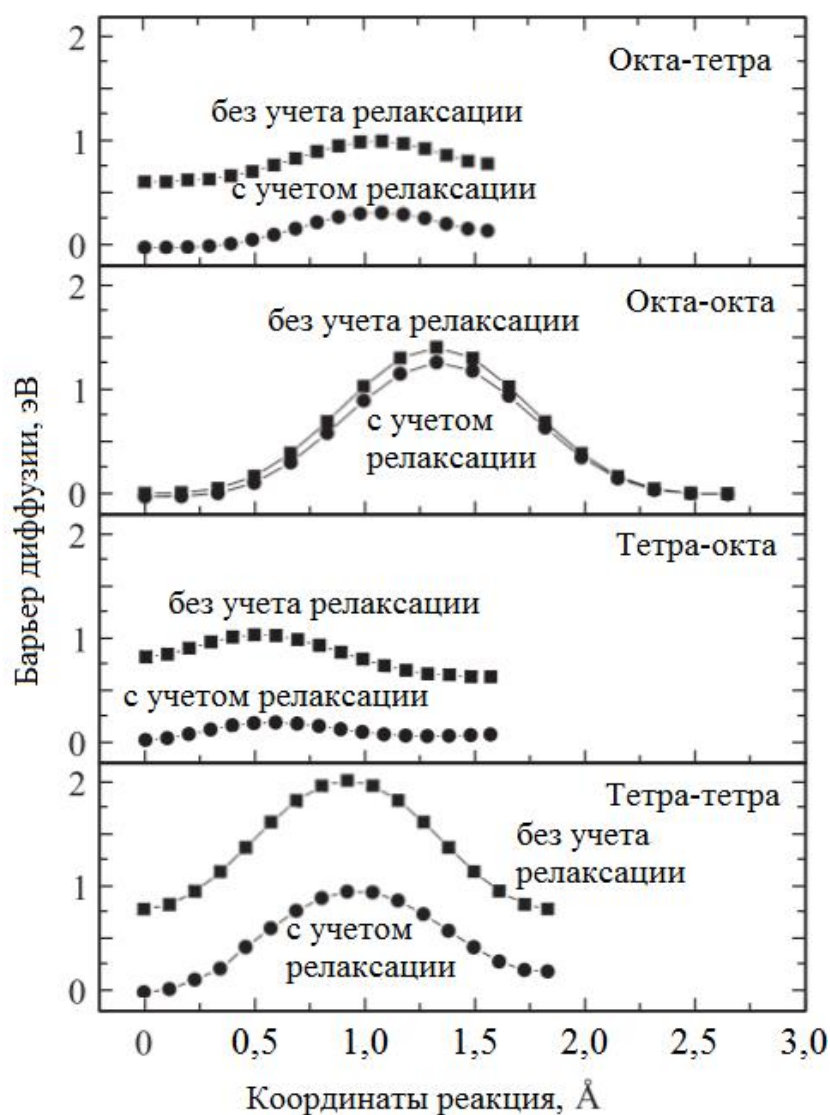


Рисунок 8 – Барьеры диффузии водорода в системе Pd₁₆H. [29]

Глава II Основные методы и приближения в расчетах из первых принципов

2.1 Основные приближения

Все твердые тела состоят из $\sim 10^{23}$ частиц/см³, взаимодействующих друг с другом. По этой причине, расчет уровней энергии и волновых функций твердого тела не может обойтись без помощи многих упрощающих предположений [30].

Кристалл является системой взаимодействующих друг с другом электронов и атомных ядер, поэтому его полный гамильтониан можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_t = \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL} \quad (2.1)$$

где через $\hat{T}_e$ и $\hat{T}_L$ обозначены операторы кинетической энергии электронов и атомных ядер, слагаемые $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{eL}$ и $\hat{V}_{LL}$ описывают соответственно взаимодействия электронов друг с другом, электронов с ядрами и ядер между собой. Каждое из этих слагаемых запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_L = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2. \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad \hat{V}_{LL} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

где индексы i, j и I, J относятся, соответственно, к электронам и ядрам, через Z обозначен заряд ядра; e – заряд электрона. Однако, выражения (2.2) записаны в нерелятивистской форме и не учитывают наличие спина у электрона и связанные с этим взаимодействия.

Рассмотрим уравнение Шрёдингера:

$$\hat{H}_t \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}). \quad (2.3)$$

где $\{\vec{R}\}$ и $\{\vec{r}\}$ – совокупности пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов; $\hat{H}_i$ – гамильтониан (2.1). Поэтому, волновая функция $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ зависит от координат всех ядер и электронов, входящих в систему. Именно, поэтому решить проблему (2.3) не представляется возможным при развитии вычислительной техники текущего уровня. Но если использовать приближенную задачу на собственные значения (2.3) можно привести к более простой и удобной для расчета электронных уровней форме.

2.1.1 Адиабатическое приближение

Система состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Так как масса электронов значительно меньше массы ядра, то их скорость будет намного выше, чем скорость ядра, т.е. период, в течение которого ядро сделает колебание вокруг своего положения равновесия, электроны совершат достаточно большое число колебаний вокруг ядра. Таким образом, можно считать, что атомные ядра находятся в состоянии покоя по отношению к электронам.

Это приближение называется адиабатическим (приближение Борна – Оппенгеймера, 1927 [31]) и позволяет разделить проблему (2.3) собственные значения двух связанных друг с другом подсистем: электронов и ядер. Так, если представить волновую функцию системы электронов и ядер как:

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) \psi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}). \quad (2.4)$$

то в итоге мы можем получить следующие два уравнения [32]:

$$\hat{H}_e \psi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL}) \psi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_n \psi_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}). \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_L \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) = (\hat{T}_L + \hat{V}_{LL}) \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) = E_{n,v} \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}). \quad (2.6)$$

где индекс n обозначает набор квантовых чисел, описывающих состояния электронов, а индекс v набор квантовых чисел, описывающих состояния системы ядер. Стоит отметить, что так называемый электронный гамильтониан,

используемый в уравнении (2.5) будет параметрически зависеть от координат ядер.

Таким образом, есть две взаимосвязанные задачи на нахождение собственных значений энергий и волновых функций электронов и ядер. Первое из них описывает поведение электронов при фиксированных положениях ядер. Полученные из уравнения (2.5) собственные значения энергий используются для решения уравнения (2.5) для ядер.

2.1.2 Одноэлектронное приближение

Решение уравнения (2.5) по-прежнему является очень сложной задачей многих тел. Для упрощения используется одноэлектронное приближение. В настоящее время широко используется два различных подхода для реализации этого приближения: метод Хартри – Фока [33] и теория функционала электронной плотности. В этой работе все расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности [33, 34]. Основная идея теории функционала плотности – это использование электронной плотности:

$$n(\vec{r}) = \left\langle \psi(\vec{r}) \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi(\vec{r}) \right\rangle. \quad (2.7)$$

вместо сложной волновой функции N частиц.

Согласно теореме Хоэнберга и Кона: Для любой системы внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$ электронного взаимодействия, потенциал однозначно определяется электронной плотностью $n(\vec{r})$ в зависимости от состояния. Так как гамильтониан полностью определяется электронной плотностью (с точностью до константы), то и волновая функция многих тел также определяется электронной плотностью. Таким образом, все свойства системы в основном состоянии полностью определяются электронной плотностью $n_0(\vec{r})$ [35].

Зная функционал для энергии $E[n(\vec{r})]$ от электронной плотности $n(\vec{r})$, для любого заданного внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$ можно точно вычислить

энергию основного состояния системы. Для этого, сохраняя число частиц в системе: $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, необходимо найти глобальный минимум данного функционала, который будет соответствовать электронной плотности основного состояния $n_0(\vec{r})$.

При использовании теории функционала плотности уравнение Шредингера (2.5) для многоэлектронной волновой функции сводится к одноэлектронному уравнению Кона–Шема [36]:

$$\hat{H}_{KSH}\psi_n(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{\text{eff}}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) = \hat{V}_{\text{ext}}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (2.9)$$

где ε_n – собственные значения энергии, $\psi_n(\vec{r})$ – волновая функция описывающая состояние одного электрона.

Это уравнение Шредингера имеет вид отдельных частиц, но потенциал является эффективным потенциалом, состоящим из трех компонентов:

- внешний потенциал (взаимодействие ядер с электронами):

$$\hat{V}_{\text{ext}}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) = \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}; \quad (2.10)$$

- потенциал Хартри (кулоновское взаимодействие электронов с электронами):

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = 4\pi e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'; \quad (2.11)$$

- обменно–корреляционный потенциал (обменно–корреляционные эффекты):

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.12)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ – плотность обменно–корреляционного потенциала, точная форма такого же неизвестна, но она имеет ряд параметрических интерполяционных формул [37]. Поскольку $\hat{V}_H(\vec{r})$ и $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ зависят от

электронной плотности, которую и определяют, то необходимо искать эти потенциалы, решая самосогласованную задачу.

Теория функционала электронной плотности применима к большому классу материалов на основе металлов, соединений переходных металлов, органических и неорганических молекул. Основным недостатком этого метода является то, что результат зависит от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. Он может быть реализован в виде локализованных базисных функций (например, гауссовым распределением) и плоской волны. Способ может быть использован для описания зависящих от времени потенциалов и возбужденных магнитных веществ. Следует отметить, нет никакого способа, чтобы систематически улучшать результаты теории функционала плотности (в отличие от Хартри – Фока). Время расчета этого метода пропорционально N^3 , где N – количество базисных функций.

2.1.3 Зонное приближение

Самосогласованное решение уравнения волновой функции электронов Шредингера по-прежнему очень сложная математическая задача. По этой причине, часто используется зонное приближение, т.е. решение уравнения Шредингера с потенциалом, заданным в пределах элементарной ячейки кристалла. Для данного приближения и классификации рассчитанных состояний используется аппарат теории групп.

Существуют два резко различных, но эквивалентных подхода к вычислению волновых функций электронов в рамках зонного приближения. В одном варианте, мы можем разложить искомую волновую функцию по функциям Блоха всей системы и определить коэффициент разложения функции, необходимые для удовлетворения соответствующих требований уравнения Шредингера. Согласно теореме Блоха [38] в периодическом потенциальном поле волновой функции могут быть выражены следующим образом:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

где $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ – периодическая функция (функция Блоха) [24], изменяющаяся согласно заданному периоду кристаллического потенциала, индекс $\vec{k}$ помогает классифицировать состояния, соответствуя волновому вектору электронов в кристалле. С другой стороны, мы можем разложить электронную волновую функцию в уравнении Шредингера по полной системе базисных функций в пределах элементарной ячейки решетки, а затем найти коэффициенты разложения, требуя удовлетворения искомой функции граничным условиям.

Методы расчета зонной структуры можно разделить на два класса – метод сильно связанных электронов, метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), метод псевдопотенциала на первом классе, а метод ячеек и метод присоединенных плоских волн – на втором. Выбирать следует тот метод, в котором используется система базисных функций, позволяющая описать исследуемую функцию при наименьшем числе членов разложения.

2.1.4 Приближение локальной плотности

В приближении локальной плотности (Local density approximation, LDA) предложенным первоначально Коном и Шемом [24] обменно-корреляционный функционал рассчитывается следующим образом:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.14)$$

где ϵ_{xc} – обменно-корреляционная плотность энергии в однородном электронном газе плотность $\rho(\vec{r})$. Величину ϵ_{xc} обычно определяют путем параметризации, моделируя поведение электронного газа в металлах методами Монте-Карло. В качестве яркого представителя этого приближения можно привести потенциал, представленный в работе [40]. Стоит отметить, что в зависимости от параметризации ϵ_{xc} в конечном расчете можно получить различные результаты.

В случае одноатомных систем использование приближения локальной плотности может приводить к существенным ошибкам от отличия свойства

между одноатомной системы и однородным электронным газом. Для атомов и молекул приближение локальной плотности обычно занижает величину обменного взаимодействия на 10% и завышает корреляцию в два, три раза. Однако, приближение локальной плотности используется с большим успехом на протяжении уже многих лет для большинства систем. В виду взаимного исключения погрешностей результирующая обменно-корреляционная энергия недооценивается в рамках этого приближения на величину, не превышающую 7% [41,42].

2.1.5 Приближение обобщённого градиента

Приближение обобщённого градиента (Generalized gradient approximation, GGA) позволяет разрешить часть проблем, возникающих при использовании приближения локальной плотности, поскольку включает в функционал зависимость от градиента электронной плотности:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.15)$$

Поскольку однозначная форма зависимости обменно-корреляционная плотность энергии ε_{xc}^{GGA} от градиента электронной плотности $\rho(\vec{r})$ отсутствует, то существуют множество различных способов его представления в явном виде (например, яркими представителями этого приближения являются потенциалы, представленные в работах [43-45]) со своими достоинствами и недостатками. В общем случае все формы представления обменно-корреляционной функционала в рамках этого приближения направлены на решение тех или иных проблем, возникающих при использовании приближения локальной плотности. Таким образом, для выбора метода приближения необходимо помнить, что GGA лучше описывает электронную структуру, плотность электронов, зонную структуру, в то время как LDA лучше описывает атомную структуру, энергию системы, положения атомов и силы. В зависимости от задач исследования необходимо предварительно тестировать,

оба приближения, определяя, какое из них даёт результаты более близкие к желаемым.

2.2 Метод псевдопотенциала

В основе метода псевдопотенциала лежит метод ортогонализированных плоских волн, в рамках которого волновые функции валентных электронов в межатомном пространстве кристалла аппроксимируется линейной комбинацией малого числа плоских волн, ортогональных волновым функциям электронов ионного остова. Однако в методе псевдопотенциала вводятся два допущения.

Во-первых, электроны ионного остова предполагаются химически инертными, то есть их состояния вне зависимости от окружения атома остаются такими же, как и в свободных атомах. В итоге вещество представляется в виде ионных остовов, состоящих из ядра атома и химически инертных электронов (электроны «сердцевины»), в узлах решетки и валентных электронов, участвующих в химических связях (рисунок 9). Так, например, в рамках метода псевдопотенциала атом С, имеющий 6 электронов, считается подобным атому Рb с 82 электронами, поскольку у каждого из них четыре валентных электрона. В результате точность расчетов будет зависеть от того, насколько корректна определена волновая функция валентных электронов в пространстве вне области ионных остовов [46]. Во-вторых, многоэлектронная задача решения уравнения Шредингера сводится к задаче о самосогласованном поле, в котором эффекты взаимодействия между электронами (обмен и корреляции) учитывается посредством самосогласованного потенциала $V(r)$.

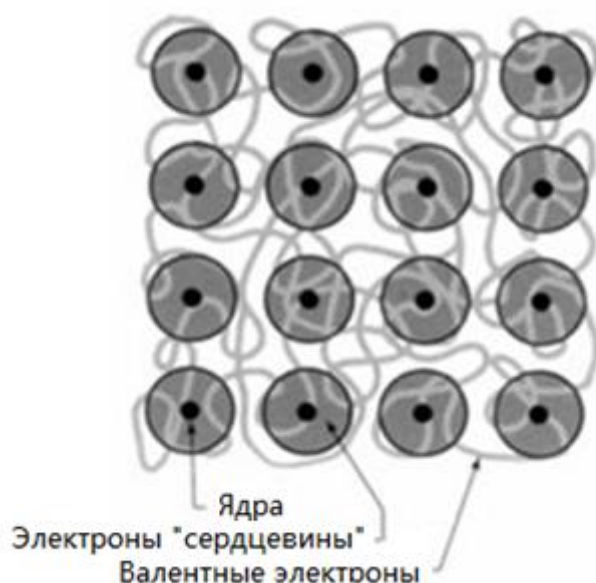


Рисунок 9 – Представление вещества в модели псевдопотенциала. Ионные остовы состоят из ядер и сильно связанных с ними электронов, считающихся химически инертными. Между ионными остовами находятся валентные электроны, определяющие свойства системы [46]

Одним из самых универсальных наборов базисных функций в разложении искомой волновой функции электронов является набор плоских волн. Главные преимущества такого базиса – это его полнота и ортонормированность. Однако применение этого базиса в разложении волновых функций электронов в молекулах или кристаллах ограничено, поскольку волновая функция электронов вблизи ядер атомов быстро осциллирует, в результате ее разложение по плоским волнам требует огромного количества членов разложения. Для упрощения расчетов при разложении используют набор базисных функций максимально близких по форме к собственным волновым функциям электронов в рассматриваемой молекуле или кристалле [46].

Уравнение псевдопотенциала можно записать в форме:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{nl} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right| D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.16)$$

где ϕ_{nl}^{AE} – волновая функция остовных электронов, характеризуемая набором квантовых чисел n и l [46], определяемых из уравнения

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \phi_{nl}^{AE} = \epsilon_{nl} \phi_{nl}^{AE}. \quad (2.17)$$

Поскольку подразумевается, что волновая функция валентных электронов гладкая, то, соответственно, величина псевдопотенциала W должна быть мала. Поскольку изначально в уравнении Шредингера не допускается никаких аппроксимаций, то его точное решение с использованием псевдопотенциала дает абсолютно правильные собственные значения энергии для частиц в этом потенциале. Если в дальнейшем ортогонализировать соответствующие этим значениям энергии псевдоволновые функции валентных электронов по отношению к волновым функциям остовных электронов и вычислить нормировочные коэффициенты, то в результате можно получить и правильные волновые функции. Однако, псевдопотенциал W является нелокальным и зависит от энергии, в отличие от локального потенциала $V(\vec{r})$, зависящего только от координат, в ряде случаев удастся в рамках некоторых аппроксимаций сделать псевдопотенциал локальным. Также существует теоремы о компенсации, т.е. псевдопотенциала является слабым по сравнению с истинным потенциалом. В псевдопотенциале (2.16) потенциал $V(\vec{r})$ описывает притяжение электронов к ядру и является отрицательным по величине, а второй член содержит разность энергий $(\epsilon - \epsilon_{nl})$, которая всегда положительна, и в какой-то мере компенсирует потенциал притяжения $V(\vec{r})$.

Заметим, что единственного «истинного» псевдопотенциала не существует. Выбор псевдопотенциала зависит от конкретных задач и целей исследования. В любом случае, форма псевдопотенциала будет правильной: поскольку точное решение уравнение Шредингера будет давать совершенно правильные собственные значения энергии и волновые функции в рамках используемых приближений. Метод псевдопотенциала успешно используется для расчетов зонной структуры кристаллов большинства простых металлов и

определения вида их поверхности Ферми. В случае переходных и редкоземельных металлов этот метод менее успешен без дополнительных приближений, поскольку достаточно сложно построить псевдопотенциал, корректно описывающий быстро осциллирующие вблизи ядер d - и f - электроны.

2.3 Метод проекционных присоединенных волн

Метод проекционных присоединенных волн (Projected Augmented Wave) представляет собой трансформацию гладкой псевдоволновой функции к полноэлектронной волновой функции. Одно важное преимущество метода псевдопотенциала состоит в том, что, используя для определения параметров псевдопотенциала различные экспериментальные измерения, можно затем описать влияние электронов проводимости на большое число макроскопических свойств металла в терминах псевдопотенциала.

Поскольку реальная полноэлектронная волновая функция в области ионного остова отличается от псевдоволновой, а, следовательно, различны и результирующее распределение электронной плотности реальной системы и псевдоэлектронной, то при использовании метода псевдопотенциала возникает не скомпенсированный мультипольный момент, который может приводить к ошибочным результатам. В рамках метода проекционных присоединенных волн псевдоволновая функция корректируется по полноэлектронной, обнуляя этот мультипольный момент.

В методе проекционных присоединенных волн искомая волновая функция валентных электронов делится на две части: парциальные волновые функции (атомоподобные) в области ионного остова и внешние волновые функции в межатомной области. Внешние волновые функции чаще всего раскладываются по базису плоских волн (хотя можно оставлять разложение и по какому-либо другому базису). Такое деление возможно, поскольку, в общем случае, псевдопотенциал сферически симметричен в некоторой области близкой к элементарной ячейке Вигнера–Зейтца, и обращается в нуль вне этой области, то есть:

$$W(r) = \begin{cases} W(|r|), & \text{при } r \leq r_b \\ 0, & \text{при } r > r_b \end{cases}, \quad (2.18)$$

где r_b – есть граница выбираемой нами области, которая обычно берется меньше радиуса сферы Вигнера–Зейтца. Задавая потенциал в таком виде, мы получаем так называемый «МТ-потенциал (muffin-tin potential)» [47]. В итоге, в области ионных остовов базисные парциальные функции можно найти, разложив их радиальную и угловую компоненты, а вне этой области представить решение, как уже говорилось выше, в виде плоских волн, требуя чтобы на границе областей парциальные и внешние волновые функции и их производные совпадали [48].

2.4 Уравнение Кона–Шема

Итак, как уже говорилось выше, Коном и Шемом было предложено уйти от системы многих тел, описываемой уравнениями (2.5)–(2.6) к некоторой вспомогательной системе, которую описать и разрешить проще. Напомним, что идея этого предложения заключается в замене системы взаимодействующих между собой многих тел на невзаимодействующую систему, у которой будет в точности такая же энергия основного состояния [36, 49, 50]. Используя теорему Хоэнберга–Кона [35], мы можем свести уравнение (2.5) к так называемому уравнению Кона–Шема (2.8), которое является дифференциальным уравнением второго порядка. Для решения этого уравнения искомую волновую функцию раскладывают по полной системе базисных функций. В нашем случае

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{K}| \leq |\vec{K}_{\max}|} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.19)$$

где $\psi_{n,\vec{G}}(\vec{r})$ – волновая функция состояния, характеризуемая набором квантовых чисел n , (вид этих базисных функций задается в рамках методов псевдопотенциала и парциальных плоских волн). Так как $\vec{K} = \vec{G} + \vec{k}$, то суммирование в (2.19) идет по векторам обратной решетки $\vec{G}$, поскольку

уравнение Кона–Шема (2.8) решается для конкретного значения волнового вектора $\vec{k}$.

Среднее значение энергии системы электронов в кристалле определяется в квантовой механике следующим образом:

$$\bar{E} = \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{H}_{KШ} | \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}{\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle} = \frac{\int \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_{KШ} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}{\int \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}. \quad (2.20)$$

Дифференцируя данное выражение по коэффициентам разложения $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ и приравнявая нулю полученную производную, мы получим систему линейных уравнений относительно коэффициентов разложения $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$, которая будет определять состояние системы с минимальной энергией (то есть минимизируем среднюю энергию системы по коэффициентам разложения $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$):

$$[\mathbf{H}(\vec{k}) - \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k})]\mathbf{C}_{n,\vec{k}} = 0, \quad (2.21)$$

где $\mathbf{H}(\vec{k})$ – матрица гамильтониан; $\mathbf{S}(\vec{k})$ – матрица перекрывания; $\mathbf{C}_{n,\vec{k}}$ – матрица–столбец, состоящая из коэффициентов разложения $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$. В этом случае возможные значения энергии $\bar{\mathbf{E}}$ при данном волновом векторе $\vec{k}$ будут входить в систему как параметры. Таким образом, мы свели задачу о решении дифференциального уравнения второго порядка к задаче о решении системы линейных уравнений, а, как известно, решать систему линейных уравнений намного проще, чем дифференциальное уравнение второго порядка.

Матричные элементы в уравнении (2.21) определяются как

$$H_{nn'} = \langle \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) | \hat{H}_{KШ} | \psi_{n',\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle, \quad (2.22)$$

$$S_{nn'} = \langle \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) | \psi_{n',\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle. \quad (2.23)$$

Таким образом, мы получим задачу о нахождении собственных векторов $\bar{\mathbf{E}}$ матрицы гамильтониан $\mathbf{H}(\vec{k})$:

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}_{\vec{k},n} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{C}_{\vec{k},n}, \quad (2.24)$$

$$\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k}). \quad (2.25)$$

Диагонализируя матрицу гамильтониана $\mathbf{H}(\vec{k})$, мы получим собственные значения энергии для данного волнового вектора $\vec{k}$. Зная собственные значения, мы достаточно легко из системы линейных уравнений можем определить значения коэффициентов разложения $\mathbf{C}_{\vec{k},n}$. Таким образом, мы определяем искомую волновую функцию электронов, а, следовательно, и электронную плотность для данного значения волнового вектора $\vec{k}$.

Глава III Детали и результаты расчета

3.1 Схема и детали расчета

Расчет электронной структуры в пакете программ ABINIT [1] производится согласно выше описанной методике, т. е. в рамках теории функционала плотности методом псевдопотенциала. Блок-схема основного раздела пакета программ, отвечающего за самосогласованный расчет электронной плотности в кристалле, представлена на рисунке 10.

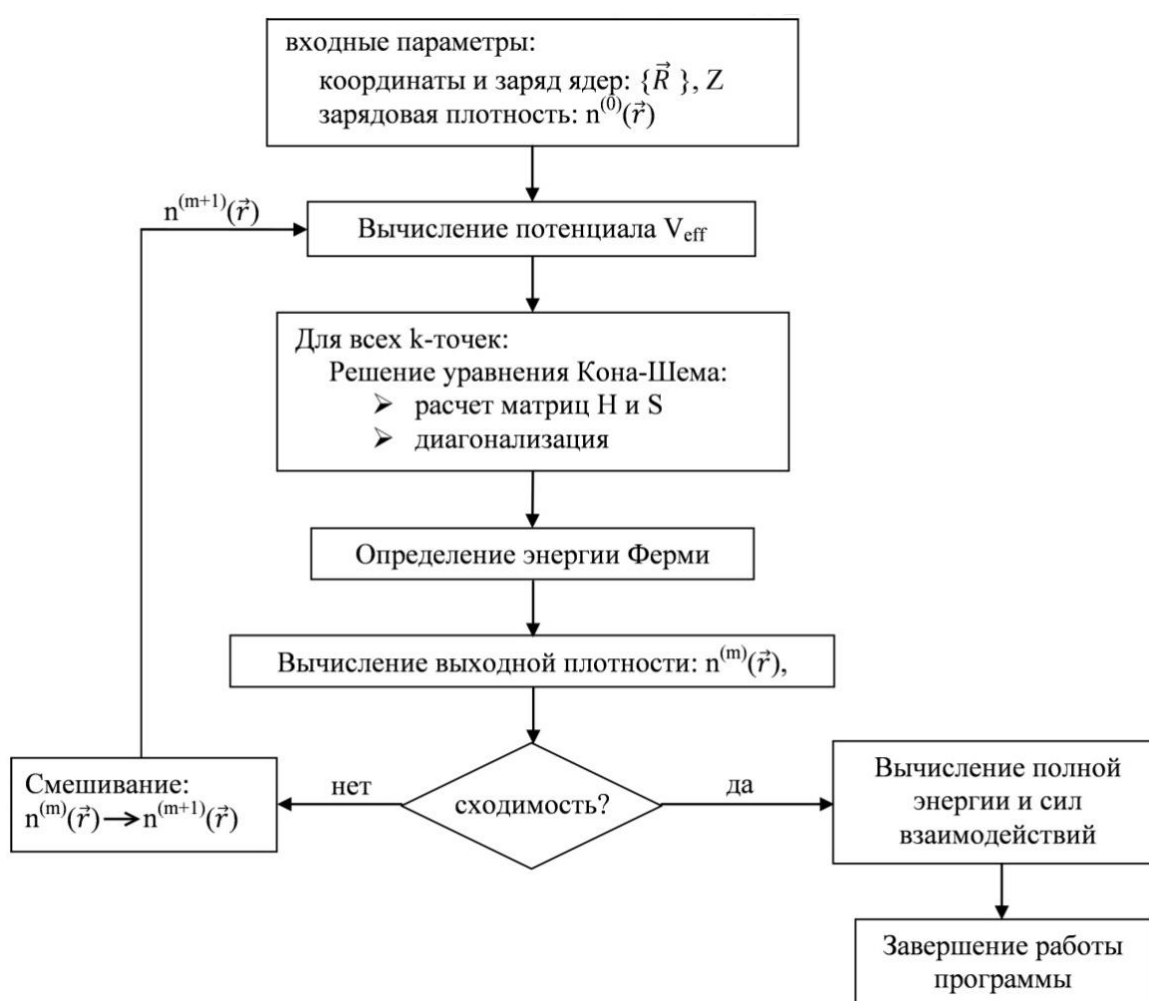


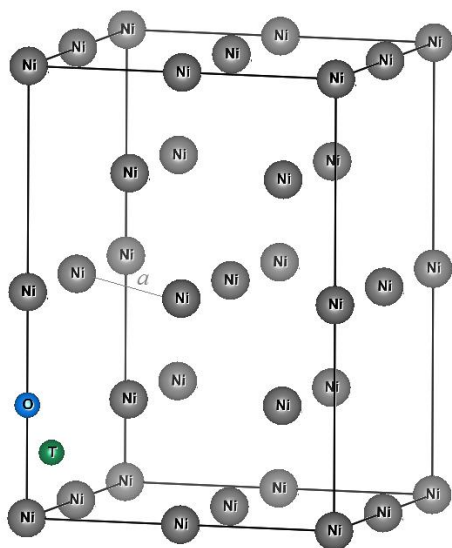
Рисунок 10 – Блок-схема самосогласованных расчетов электронной плотности кристаллов

В работе была рассмотрена только гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура системы Ni–H. Кристаллический потенциал строился с помощью атомных зарядовых плотностей для электронных конфигураций Ni

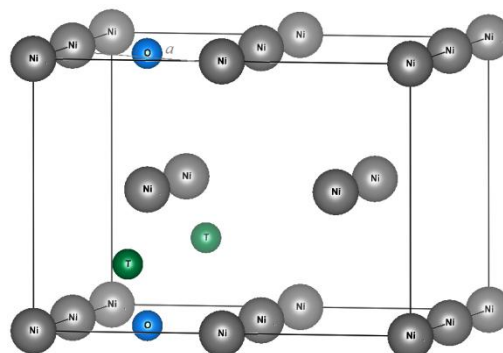
$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ и $H 1s^1$. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении обобщенно градиентного потенциала PBE [51].

Зная значения коэффициентов разложения искомой волновой функции, программный код находит новую электронную плотность $n^{(m)}(\vec{r})$, и вычисляет среднеквадратичное отклонение между выходной и входной электронными плотностями. Если разность между ними больше заданной величины, потенциал V_{eff} считается заново с использованием нового значения электронной плотности $n^{(m)}(\vec{r})$ и т.д. Таким образом, с каждой итерацией получается более точное значение электронной плотности. Именно в этом и проявляется процесс самосогласования. В нашей работе самосогласование электронной плотности считалось достигнутым, когда сходимость полной энергии кристалла составляла $\sim 0,03$ мэВ. Набор k-точек составлял $7 \times 7 \times 5$ для системы $Ni_{16}H$, $7 \times 7 \times 10$ и $14 \times 14 \times 5$ для систем Ni_8H и Ni_4H , соответственно, и $14 \times 14 \times 10$ для систем Ni_2H , NiH и NiH_2 .

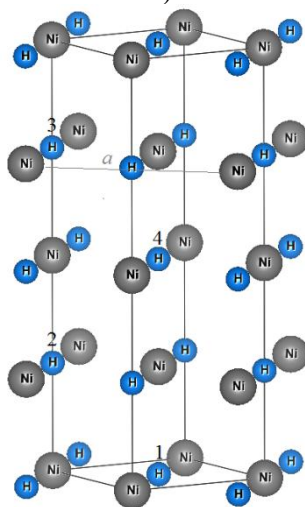
На рисунке 11 (а) и 11(б) представлены используемые в работе расчетные ячейки систем $Ni_{16}H$ и Ni_8H . На других 4 рисунках представлены положения атомов водорода в системах Ni_4H_x и Ni_2H_x . Атомы водорода во всех этих системах занимали либо октаэдрические (О), либо тетраэдрические (Т) междоузлия в решетке металла. В случае системы Ni_2H было рассмотрено две конфигурации атомов H в октаэдрических междоузлиях: с равномерным распределением по всему объему кристалла ($Ni_2H^O(2)$) и с формированием тонких слоев с периодичностью в два параметра решетки ($Ni_2H^O(1)$). Системы $Ni_2H_2^{Тдиаг}$ и NiH^T , $NiH_2^OH_2^{Тдиаг}$ и $NiH_2^OH_2^T$ отличаются друг от друга различными положениями атомов водорода в тетраэдрических междоузлиях относительно друг друга. На рисунках 11 серые шарики – атомы никеля, синие шарики – атомы водорода в октаэдрических междоузлиях, зеленые шарики – атомы водорода в тетраэдрических междоузлиях.



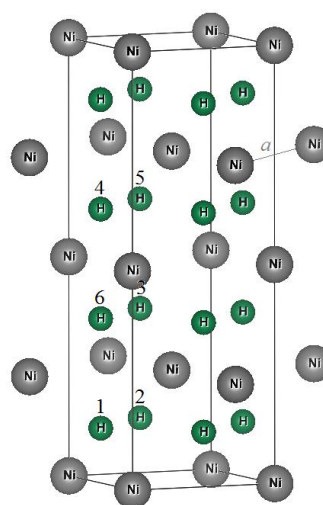
a)



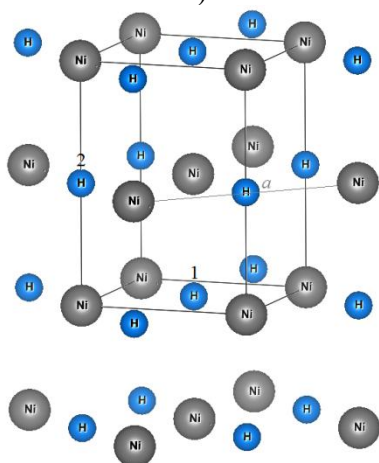
б)



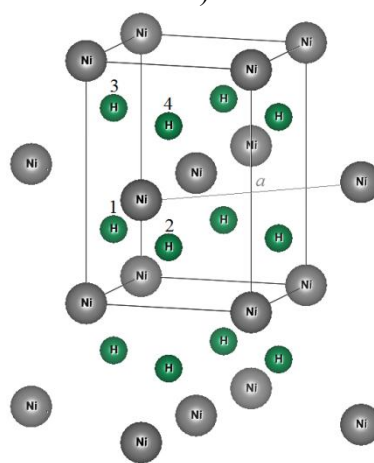
B)



Г)



д)



e)

Рисунок 11 – Расчетная ячейка систем Ni_{16}H (a), Ni_8H (б), $\text{Ni}_4\text{H}_x^{\text{O}}$ (в), $\text{Ni}_4\text{H}_x^{\text{T}}$ (г), $\text{Ni}_2\text{H}_x^{\text{O}}$ (д) и $\text{Ni}_2\text{H}_x^{\text{T}}$ (е)

Таблица 3 – Рассмотренные в настоящей работе конфигурации атомов водорода в решетке циркония. Нумерация междоузлий осуществляется согласно принятым обозначениям на рисунке 11

Система	Номер междоузлия (рис. 11)	Система	Номер атомов водорода на рисунках	Система	Номер атомов водорода на рисунках
$Ni_4H^O(1)$	1	$Ni_4H^T(2)$	2	$Ni_2H^O(1)$	2,4
$Ni_2H^O(2)$	1	$Ni_2H^T(3)$	1	$Ni_4H_3^O(1)$	1,2,3
$Ni_4H_3^T(2)$	1,2,3	$Ni_4H_3^T(3)$	1,3,4	$Ni_4H_3^T(4)$	1,2,4
$Ni_4H_3^T(5)$	2,3,4	$Ni_4H_3^T(6)$	2,3,5	$Ni_4H_3(7)$	T:1 O:1,2
$Ni_4H_3(8)$	T:1 O:1,3	$Ni_4H_3(9)$	T:1 O:1,4	$Ni_4H_3(10)$	T:6 O:1,3
$Ni_4H_3(11)$	T:1,2 O:1	$Ni_4H_3(12)$	T:1,2 O:3	$Ni_4H_3(13)$	T:1,6 O:1
$Ni_4H_3(14)$	T:1,6 O:2	$Ni_4H_3(15)$	T:1,3 O:3	$Ni_4H_3(16)$	T:1,3 O:1
$Ni_4H_3(17)$	T:1,3 O:2	$Ni_4H_3(18)$	T:1,3 O:3	$Ni_4H_3(19)$	T:1,4 O:1
$Ni_4H_3(20)$	T:1,4 O:2	$NiH^O(1)$	1,2	$NiH^T(2)$	1,3
$NiH^T(3)$	1,4	$NiH(4)$	T:1 O:1	$NiH_2(1)$	T:1,3 O:1,2
$NiH_2(2)$	T:2,3 O:1,2	$NiH_2(3)$	T:1,3,4 O:1	$NiH_2^T(4)$	1,2,3,4

3.2 Результаты и обсуждение

3.2.1 Магнитный момент и параметры решетки

Поскольку никель является по природе своей ферромагнитным материалом, то представляет интерес исследование влияния водорода не только на параметры решетки никеля, но и его магнитный момент. Поэтому

оптимизация объема и релаксация атомов решетки чистого Ni и системы Ni-H проводилась с использованием спин-поляризованных расчетов. Для чистого Ni также был проведен парамагнитный расчет. Сравнение результатов спин-поляризованных и парамагнитных расчетов показало, что полная энергия чистого никеля в ферромагнитном состоянии на 126 мэВ меньше, чем в парамагнитном. В таблице 4 приведены параметры решетки и магнитные моменты чистого Ni и системы Ni-H. На рисунке 12 приведена зависимость магнитного момента Ni от концентрации водорода только для энергетически наиболее выгодных конфигураций системы Ni-H. Отметим хорошее согласие рассчитанного магнитного момента чистого никеля ($0,655\mu_B$) с результатами других теоретических расчетов [52]. Полученные в результате оптимизации структуры параметры решетки чистого Ni и системы Ni-H также хорошо согласуются с результатами других экспериментальных и теоретических работ [53, 54, 13]. Из рисунка 12 видно, что рост концентрации водорода приводит к уменьшению магнитного момента Ni, а в системах NiH и NiH₂ магнитный момент равен нулю, т.е. эти системы являются парамагнитными. Отметим, что в случае тетраэдрической координации атомов водорода магнитный момент системы Ni-H уменьшается быстрее при росте концентрации водорода, чем при октаэдрической координации.

Анализ результатов в таблице 1 показал, что при растворении водорода в никеле с относительной концентрацией $X = 0,0625-0,25$ изменение параметров решетки металла составляет 0,14–2,0%. При растворении водорода в никеле с относительной концентрацией $X = 0,5$, минимальные изменения параметров решетки металла соответствует послойной конфигурации атомов водорода в октаэдрических междоузлиях (система Ni₂H⁰(1)). При более высокой концентрации ($X \geq 1,0$) изменение параметров решетки более значительны: так, один из параметров решетки NiH₂(1) отличается от параметра решетки чистого Ni на 42,7%. Отметим, что в большинстве рассмотренных случаев наблюдается тетрагональное искажение решетки кристалла. Особенно ярко это проявляется в системах Ni₂H, NiH и NiH₂, когда атом водорода

находится либо только в тетраэдрических, либо и в тетраэдрических и в октаэдрических междоузлиях.

Таблица 4 – Магнитный момент ячейки и параметры решетки в системе Ni–H при различном соотношении атомов водорода и никеля

Система	Параметры решетки	Магнитный момент ячейки, $e/\text{Бор}^3/\text{Ni}$	Система	Параметры решетки	Магнитный момент ячейки, $e/\text{Бор}^3/\text{Ni}$
Ni	$a = c = 3,525 \text{ \AA}$ $a = c = 3,522 \text{ \AA}$ [54] $a = c = 3,524 \text{ \AA}$ [55]	0,6550 0,65 [39]	Ni ₂ H ^T (3)	$a = b = 3,618 \text{ \AA}$ $c = 3,828 \text{ \AA}$	0,1906
Ni ₁₆ H ^O	$a = b = 3,530 \text{ \AA}$ $c = 3,546 \text{ \AA}$	0,5992	NiH(1)	$a = c = 3,729 \text{ \AA}$	0
Ni ₁₆ H ^T	$a = b = 3,538 \text{ \AA}$ $c = 3,550 \text{ \AA}$	0,5956	NiH(2)	$a = b = 3,709 \text{ \AA}$ $c = 4,128 \text{ \AA}$	0
Ni ₈ H ^O	$a = b = 3,551 \text{ \AA}$ $c = 3,559 \text{ \AA}$	0,4825	NiH(3)	$a = b = 3,852 \text{ \AA}$ $c = 3,821 \text{ \AA}$	0
Ni ₈ H ^T	$a = b = 3,570 \text{ \AA}$ $c = 3,560 \text{ \AA}$	0,4741	NiH(4)	$a = 3,552 \text{ \AA}$ $b = 3,408 \text{ \AA}$ $c = 3,841 \text{ \AA}$	0
Ni ₄ H ^O	$a = b = 3,597 \text{ \AA}$ $c = 3,555 \text{ \AA}$ $a = c = 3,56 \text{ \AA}$ [14]	0,3930	NiH ₂ (1)	$a = b = 3,342 \text{ \AA}$ $c = 5,032 \text{ \AA}$	0
Ni ₄ H ^T	$a = b = 3,588 \text{ \AA}$ $c = 3,645 \text{ \AA}$	0,3626	NiH ₂ (2)	$a = b = 3,806 \text{ \AA}$ $c = 3,793 \text{ \AA}$	0
Ni ₂ H ^O (1)	$a = b = 3,450 \text{ \AA}$ $c = 3,555 \text{ \AA}$	0,3153	NiH ₃ (3)	$a = 3,867 \text{ \AA}$ $b = 3,760 \text{ \AA}$ $c = 3,952 \text{ \AA}$	0
Ni ₂ H ^O (2)	$a = b = c = 3,638 \text{ \AA}$ $a = c = 3,61 \text{ \AA}$ [14]	0,2440	NiH ₂ ^T (4)	$a = b = 3,852 \text{ \AA}$ $c = 3,841 \text{ \AA}$	0

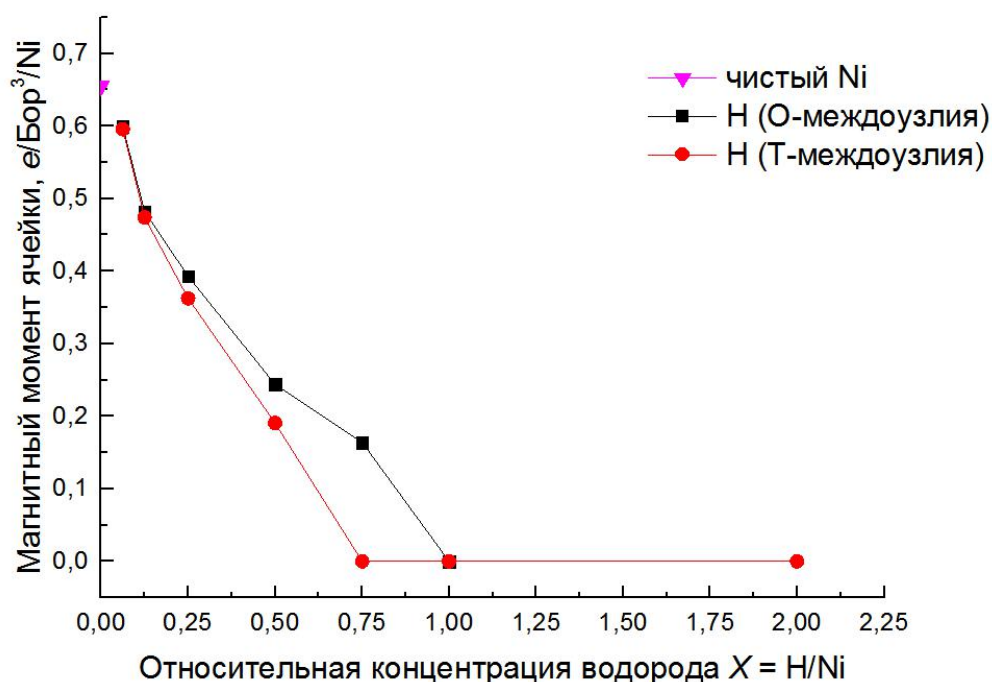


Рисунок 12 Магнитный момент ячейки в системе Ni–H при различном соотношении атомов водорода и никеля

3.2.2 Энергия связи водорода в никеле

Для понимания особенностей взаимодействия водорода с никелем в работе была рассчитана энергия связи ΔE_H водорода в никеле:

$$\Delta E_H = -E(Ni_N H_x) + E(Ni_N) + \frac{x}{2} E(H_2), \quad (3.1)$$

где $E(Ni_N)$ и $E(Ni_N H_x)$ – полные энергии, соответственно, чистого Ni и системы $Ni_N H_x$ с относительной концентрацией водорода x/N , N – количество атомов никеля в расчетной ячейке, $E(H_2)$ – полная энергия молекулы водорода. Результаты расчета энергии связи ΔE_H для всех рассмотренных конфигураций представлены в таблице 5. На рисунке 13 приведена зависимость энергии связи водорода в никеле от концентрации X только в энергетически наиболее выгодных конфигурациях системы Ni-H.

Таблица 5 – Энергия связи водорода в никеле (в эВ) в системе Ni–H при различных концентрациях и положениях атомов водорода в никеле

Система	Энергия связи	Система	Энергия связи	Система	Энергия связи
Ni ₄ H ₃ (1)	0,472	Ni ₄ H ₃ (8)	0,177	Ni ₄ H ₃ (15)	0,222
Ni ₄ H ₃ (2)	0,028	Ni ₄ H ₃ (9)	0,097	Ni ₄ H ₃ (16)	0,101
Ni ₄ H ₃ (3)	0,263	Ni ₄ H ₃ (10)	0,370	Ni ₄ H ₃ (17)	-0,542
Ni ₄ H ₃ (4)	-0,027	Ni ₄ H ₃ (11)	-0,287	Ni ₄ H ₃ (18)	0,301
Ni ₄ H ₃ (5)	0,191	Ni ₄ H ₃ (12)	0,110	Ni ₄ H ₃ (19)	0,041
Ni ₄ H ₃ (6)	0,099	Ni ₄ H ₃ (13)	0,027	Ni ₄ H ₃ (20)	0,037
Ni ₄ H ₃ (7)	0,000	Ni ₄ H ₃ (14)	-0,550		

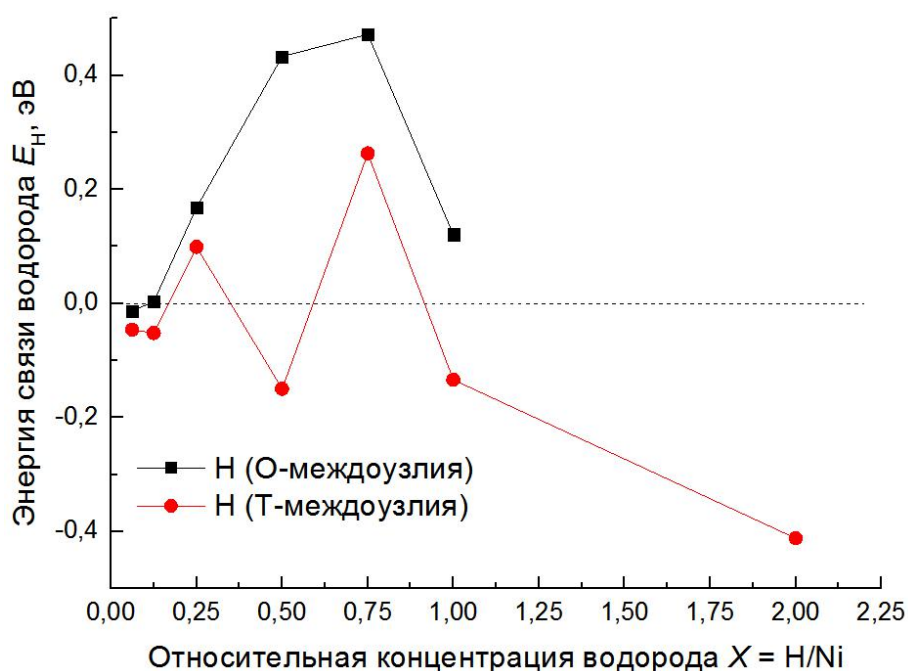


Рисунок 13 – Энергия связи E_H водорода в никеле в зависимости от его концентрации и координации в решетке металла

Из рисунка 13 видно, что при повышении концентрации водорода до $X = H/Ni = 0,0625$ и $X = 0,125$ энергия его связи в никеле изменяется незначительно в диапазоне от -50 до 20 мэВ. При концентрациях $X = 0,25$ и $X = 0,5$ наблюдаются системы (Ni₂H⁰, Ni₄H⁰ и Ni₄H^T) с положительной энергией связи. То есть при растворении водорода в никеле до этих концентраций будет наблюдаться выделение энергии, связанное с образованием связей металл-

водород. Отметим, что система Ni_4H_3^0 , характеризуется самым высоким значением энергии связи E_{H} в сравнении со всеми остальными рассмотренными системами, что свидетельствует об устойчивости послойного упорядочивания атомов водорода в решетке металла (рисунок 9в). При концентрации $X = \text{H}/\text{Ni} = 2,0$ величина энергии связи E_{H} является отрицательной для всех рассмотренных случаев и при определенных конфигурациях водорода в решетке металла достигает 2 эВ. Из рисунка также видно, что до относительной концентрации $X = 1,0$ октаэдрическая координация атомов водорода характеризуется большими энергиями связи E_{H} по сравнению с тетраэдрическими. То есть атомам водорода при этих концентрациях энергетически более выгодно занимать октаэдрические междоузлия.

3.2.3 Избыточный объем

В работе рассчитан избыточный объем, вносимый атомами водорода в решетку никеля, на один атом водорода ΔV_{H} и на один атом металла ΔV_{Ni} (таблица 6) в зависимости от концентрации водорода.

Таблица 6 – Изменение объема системы Ni–H при различной концентрации водорода

Система	$\Delta V_{\text{H}}, \text{\AA}^3$	$\Delta V_{\text{Ni}}, \text{\AA}^3$	Система	$\Delta V_{\text{H}}, \text{\AA}^3$	$\Delta V_{\text{Ni}}, \text{\AA}^3$
Ni_{16}H^0	1,44	0,09	$\text{Ni}_{16}\text{H}^{\text{T}}$	2,64	0,16
Ni_8H^0	2,12	0,26	$\text{Ni}_8\text{H}^{\text{T}}$	3,12	0,39
Ni_4H^0	2,19	0,55	$\text{Ni}_4\text{H}^{\text{T}}$	3,11	0,78
$\text{Ni}_2\text{H}^0(2)$	2,17	1,08	$\text{Ni}_2\text{H}^{\text{T}}(3)$	3,15	1,57
$\text{NiH}^0(1)$	2,01	2,01	$\text{NiH}^{\text{T}}(2)$	3,24	3,24

Анализ результатов в таблице 6 показал, что вне зависимости от концентрации атомы водорода в октаэдрических междоузлиях вносят объем от 2,00 до 2,20 $\text{\AA}^3$, а в тетраэдрических междоузлиях в 1,5 раз больше. Исключение составляет твердый раствор Ni_{16}H , для которого величина избыточного объема,

вносимого атомом водорода, составляет $1,44 \text{ \AA}^3$ и $2,64 \text{ \AA}^3$ в случае октаэдрической и тетраэдрической координации, соответственно. Отметим, что детальный анализ результатов расчета в таблице 6 показал, что избыточный объем, вносимый атомами водорода, на один атом никеля увеличивается с ростом концентрации водорода практически линейно.

3.2.4 Диффузии водорода в никеле

Учет релаксации решетки в расчетах понижает барьеры диффузии и делает их асимметричными для одинаковых междоузлий. Для нахождения траектории движения атома водорода между междоузлиями мы использовали метод упругой ленты. Высота барьера ΔE в различных точках линии смещения рассчитывалась следующим образом

$$\Delta E = E_i - E_0, \quad (3.2)$$

где E_i – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода, расположенным в точке на линии смещения; E_0 – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода в исходном междоузлии.

Результаты расчета профилей диффузионных барьеров представлены на рисунке 14. Из рисунка 14 видно, что среди рассмотренных случаев наименьшие барьеры диффузии соответствуют диффузионным скачкам между октаэдрическими и тетраэдрическими междоузлиями. При этом при переходе из тетра- в октаэдрическое междоузлие барьер ($\sim 0,22 \text{ эВ}$) меньше, чем в обратном направлении ($\sim 0,60 \text{ эВ}$). Это связано с тем, что октаэдрическое междоузлие энергетически более выгодно для атомов водорода, чем тетраэдрическое. Наибольшие барьеры диффузии соответствуют диффузионным скачкам атома водорода из тетраэдрического в тетраэдрическое ($\sim 2,07 \text{ эВ}$) и из октаэдрическое в октаэдрическое междоузлия ($\sim 1,78 \text{ эВ}$). При этом в первом случае барьер заметно ниже, чем во втором, что, возможно, также обусловлено тем фактом, что октаэдрическое междоузлие энергетически более выгодно, чем тетраэдрическое.

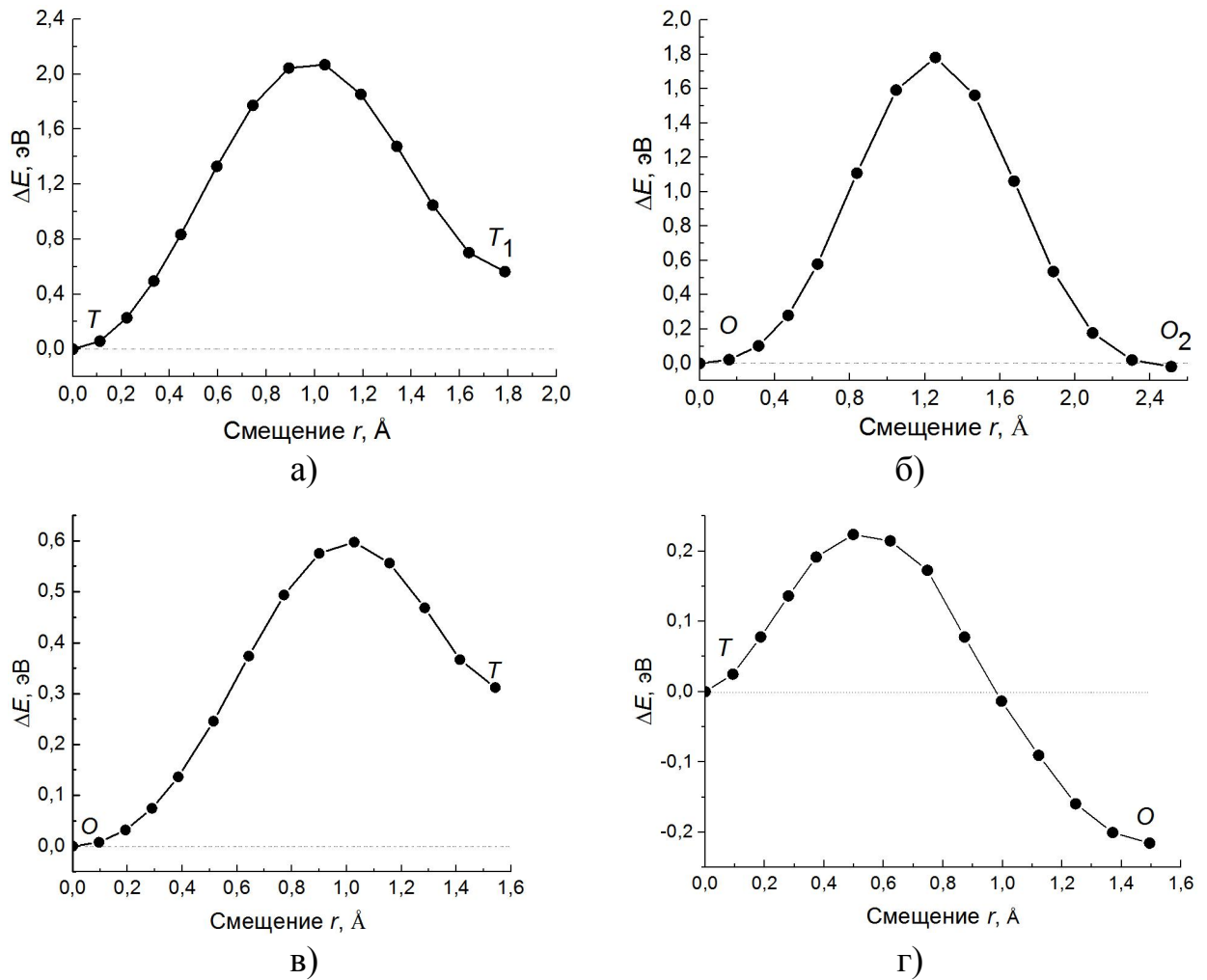


Рисунок 14 – Барьеры диффузии водорода в системе Ni_{16}H . Литеры Т и О обозначают тетраэдрическое и октаэдрическое междоузлие, соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что диффузия водорода при низких концентрациях в никеле будет проходить из октаэдрического междоузлия в тетраэдрическое и опять в октаэдрическое.

Коэффициент диффузии определяется уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-E_a/kT}, \quad (3.3)$$

где E_a – высота барьера, k – константа Больцмана, T – температура, D_0 – предфактор, который часто считается не зависящим от температуры T . D_0 рассчитывался следующим образом:

$$D_0 = \frac{vd^2N}{6}, \quad (3.4)$$

где ν – частота колебаний атома водорода, d – длина барьера, N – количество эквивалентных диффузионных скачков атома водорода.

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_p}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2C}{m_p}}, \quad (3.5)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, ν – частота колебаний атома водорода, d – длина барьера, n – количество эквивалентных диффузионных скачков атома водорода, C – коэффициент квадратичного члена, m_p – масса ядра атома водорода. Данные для расчета температурной зависимости коэффициента диффузии водорода в никеле, вычисленные из профилей барьеров диффузии, представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Высота барьера E_a , длина скачка d и частота колебаний атома водорода в Ni_{16}H .

Барьеры	E_a , эВ	d , Å	ν , ТГц
О-О	1,78203	2,51275	22,37
Т-Т	2,06977	1,78637	46,48
О-Т	0,59756	1,54287	21,17
Т-О	0,22346	1,49484	33,19

Для оценки общего коэффициента диффузии требуется рассмотреть возможные последовательности диффузионных скачков, необходимые для перемещения атома водорода в системе Ni–H на расстояние равное параметру решетки. Общий коэффициент диффузии для этих направлений можно рассчитать как

$$\begin{aligned}
D &= D^{T \rightarrow T} + D^{O \rightarrow O} = (D^{T \rightarrow T \rightarrow T} + D^{T \rightarrow O \rightarrow T}) + \\
&+ (D^{O \rightarrow O \rightarrow O} + D^{O \rightarrow T \rightarrow O} + D^{O \rightarrow O}) \quad , \\
&= \left(2 \cdot \frac{D^{T \rightarrow T}}{2} + \frac{D^{T \rightarrow O} \cdot D^{O \rightarrow T}}{D^{T \rightarrow O} + D^{O \rightarrow T}} \right) + \\
&\left(4 \cdot \frac{D^{O \rightarrow O}}{2} + D^{O \rightarrow O} + 2 \cdot \frac{D^{T \rightarrow O} \cdot D^{O \rightarrow T}}{D^{T \rightarrow O} + D^{O \rightarrow T}} \right)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

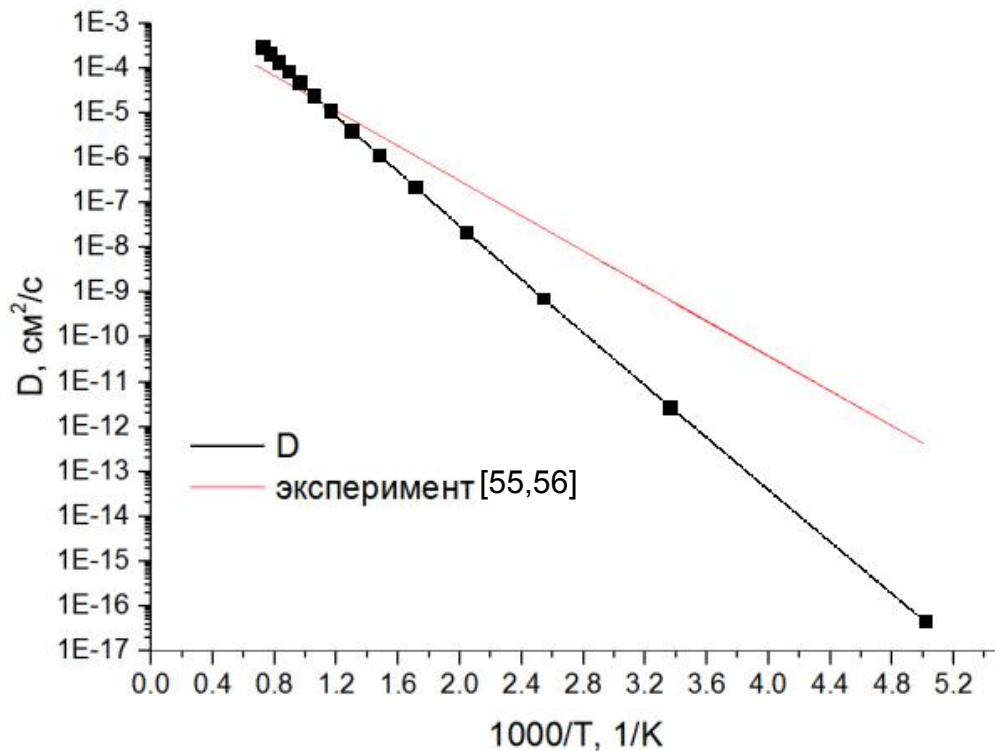


Рисунок 15 – Зависимость коэффициента диффузии от температуры в Ni_{16}H

Результаты расчета температурной зависимости общего коэффициента диффузии, представлены на рисунке 15. Из рисунка видно, что в диапазоне температур от 800 до 1250 К значения коэффициентов диффузии водорода в решетки Ni хорошо согласуются с результатами других работ. При температурах ниже 800 К наши расчеты дают коэффициенты диффузии водорода значительно ниже по сравнению с экспериментальными значениями, что возможно обусловлено отсутствием учета релаксации седловой точки диффузионных барьеров. В таблице 7 представлены вычисленные нами

значения энергии активации диффузии Q и предэкспоненциального множителя D_0 в сравнении с результатами других исследований.

Таблица 7 – Вычисленные значения энергии активации диффузии Q и предэкспоненциального множителя D

Параметры	Настоящая работа	Другие работы
Q , ккал/моль	14,80	9,860 [55] 8,88 [56]
D_0 , 10^{-3} см ² с ⁻¹	53,61	7,77 [55] 2,14 [56]

ГЛАВА IV ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Актуальность темы исследования «диффузия водорода в никеле: расчёты из первых принципов» обусловлена руководством исследования и развития новых материалов. Научный интерес, в частности, представляет применение теоретических данных на разработку никелевого покрытия, защищающего от коррозии. Это исследование посвятит эти теоретические результаты расчетами.

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках:

- технические характеристики разработки;
- конкурентоспособность разработки;
- уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.);
- бюджет разработки;
- уровень проникновения на рынок;
- финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Целесообразно проводить данный анализ для используемых методик с помощью оценочной карты, пример которой приведен в табл. 8.

Таблица 8 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы	Максимальный балл	Относительное значение (3/4)	Средневзвешенное значение (3x2)
1	2	3	4	5	
Показатели оценки качества разработки					
1. Доступность (понятность)	0,3	85	100	0,85	25,5
2. Удобство использования	0,3	85	100	0,85	25,5
3. Простота	0,08	75	100	0,75	6
4. Унифицированность	0,02	75	100	0,75	1,5
5. Полнота изложения	0,1	85	100	0,85	8,5
Показатели оценки коммерческого потенциала разработки					
6. Конкурентоспособность продукта	0,06	75	100	0,75	4,5
7. Перспективность рынка	0,06	85	100	0,85	5,1
8. Цена	0,08	95	100	0,95	7,6
Итого	1	82,5			84,2

Проведем оценку качества и перспективности по технологии QuaD по формуле:

$$P_{cp} = \sum V_i \cdot B_i = 84,2, \quad (4.1)$$

где P_{cp} – средневзвешенное значение показателя качества и перспективности научной разработки;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – средневзвешенное значение i -го показателя.

Если значение показателя P_{cp} получилось 84,2, то такая разработка считается перспективной.

4.2 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта применяют анализ SWOT – комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

Итогом данного анализа является матрица SWOT, в которой приведены все составляющие данного проекта.

Из таблицы, Поле СИВ показывает, необходимо использовать заявленная экономичность и энергоэффективность технологии, чтобы получить отдачу от возможностей во внешней среде. Поле СЛВ показывает, за счет недостаточности доказательства пригодности и достоверности затруднит привлечение внимания к проекту на рынке. Поле СИУ показывает, необходимо использовать более низкую стоимости производства по сравнению с другими технологиями организации для устранения угроз. Поле СЛУ показывает, необходимо избавиться от отсутствия оборудования для проведения испытания опытного образца, чтобы попытаться предотвратить нависшую угрозу.

Таблица 9 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно исследовательского проекта: С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность метода. С2. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С3. Легкий интерфейс управления. С4. Безопасность проведения исследований. С5. Упрощенность подготовки материалов перед исследованием.	Слабые стороны научно исследовательского проекта: Сл1. Недостаточность доказательства пригодности и достоверности. Сл2. Низкий уровень проникающей способности на рынок. Сл3. Отсутствие необходимого оборудования для выполнения расчетов. Сл4. Длительный срок расчетов.
Возможности: В1. Решение фундаментальных задач исследования. В2. Хороший спрос на рынке антикоррозионного металлического покрытия. В3. Появление дополнительного спроса на новый продукт. В4. Быстрая итерация вычислительной техники с помощью суперкомпьютера. В5. Повышение стоимости конкурентных разработок.	Заявленная повышенная экономичность, энергоэффективность и безопасность проекта способствует появлению дополнительного спроса на данный продукт.	Недостаточность доказательства пригодности и достоверности затруднит привлечение внимания к проекту на рынке
Угрозы: У1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта. У2. Развивающаяся конкуренция из похожих научно - исследовательских проектов. У3. Недостаточность точности расчетов.	Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями повлечет изменение спецификаций и стандартов на поставку экспериментальных металлических образцов запрещенного типа.	Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца будет являться неотъемлемым фактором, представляющим собой барьер для экспорта технологии. Также низкий уровень проникновения на рынок способствует несвоевременному финансированию научного исследования при дальнейшем развитии проекта.

4.3 План проекта

Для выполнения и планирования данной работы по теме *диффузии водород в никеле: расчеты из первых принципов*, сначала нужно ее разделить на несколько частей, то есть различные этапы:

1. Подготовительный этап. Выбор темы; анализ актуальности темы, анализ информации по выбранной теме. Технико-экономическое обоснование целесообразности проведения исследований по данной теме;

2. Изучение литературы по теме, формирование теоретической части. Выявление возможных направлений исследования, календарное планирование работ;

3. Проведение расчетов по теоретической части;

4. Количественная оценка расчетного исследования, выбор параметров, проведение численного моделирования;

5. Анализ результатов, выводы и предложения по теме, обобщение результатов разработки. Составление технологического отчета;

6. Завершающий этап. Утверждение результатов работы, заключение, подготовка отчетной документации.

Научные исследования выполнили научный руководитель и инженер.

В рамках планирования научного проекта построены календарный графики проекта в виде таблицы (таблица 10)

Таблица 10 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Разработка технического задания на ВКР	3	04.10.2017	06.10.2017	Руководитель
2	Составление и утверждение технического задания	5	07.10.2017	13.10.2017	Руководитель
3	Выбор направления исследования и способов решения задач	2	13.10.2017	16.10.2017	Руководитель, магистр
4	Подбор и изучение научно-исследовательской литературы по теме	16	17.10.2017	04.11.2017	Магистр
5.	Проведение теоретических расчетов	105	06.11.2017	03.12.2018	Магистр
6	Оценка полученных результатов	20	04.12.2018	27.12.2018	Руководитель, магистр
7	Утверждение результатов работы, заключение, подготовка отчетной документации	52	01.03.2019	01.05.2019	Магистр
8	Подготовка к защите	37	02.05.2019	19.06.2019	Магистр
Итого:		240	04.10.2017	19.06.2019	

4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

Таблица 11 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	изучение из первых принципов избыточного объема, вносимого атомами водорода в кристалл никеля в зависимости от положения и концентрации водорода в никеле и исследование барьеров диффузии водорода в никеле при низких концентрациях (~ 6 ат.%).
Ожидаемые результаты проекта:	Выраженные барьеры диффузии водорода в никеле при низких концентрациях. Значения вносимого атомами водорода в кристалл никеля в зависимости от положения и концентрации водорода
Критерии приемки результата проекта:	Сходство по сравнениям с результатами в других работах
Требования к результату проекта:	Требование:
	Точность расчетов
	Сходимость

Организационная структура проекта представляется в таблице 12.

Таблица 12 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо- затраты, час.
2	Чернов Иван Петрович, ТПУ, профессор	Руководитель проекта	Инструктиро вание проекта	30
3	У Мэняо, ТПУ, магистр	Исполнитель по проекту	Выполнение проекта	1392
ИТОГО:				1422

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Ограничения и допущения проекта представляется в таблице 13.

Таблица 13 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	162082,9 руб
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	04.10.2017-19.06.2019
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	04.10.2017
3.2.2. Дата завершения проекта	19.06.2019
3.3. Прочие ограничения и допущения*	отсутствует

4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi}, \quad (4.2)$$

где: m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25% от стоимости материалов.

Таблица 14 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб
Бумага	лист	150	2	345
Картридж для принтера	шт.	1	1000	1150
Интернет	М/бит (пакет)	1	350	402,5
Ручка	шт.	1	50	57,5
Дополнительная литература	шт.	2	400	920
Тетрадь	шт.	1	60	69
Итого				2944

4.4.2 Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{зн} = Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.3)$$

где: $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 9);

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Максимальная основная заработная плата руководителя (профессора) равна примерно 47104 рублей, а инженера 12664 рублей.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле: для руководителя и Магистра считается отдельно. (Магистр берет заработную плату как младший научный сотрудник 1-го уровня)

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.4)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 15).

Таблица 15 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	52
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
Действительный годовой фонд рабочего времени ($F_{\text{д}}$)	251	251

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 –30 % от тарифа или оклада. Расчет основной заработной платы сводится в таблице 11.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.5)$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад Зб определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия. Размер окладов ППС и НС ТПУ представлен на корпоративном портале ТПУ: <http://portal.tpu.ru/departments/otdel/peo/documents>.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 16.

Таблица 16 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	k_t	$Z_{те},$ руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	$Z_m,$ руб.	$Z_{дн},$ руб.	$T_p,$ раб. дн.	$Z_{осн},$ руб.
Руководитель	1	47104	0,3	0,2	1,3	61235,2	2537,2	$5 \left(\frac{30ч.}{6ч./дн.} \right)$	12686
Магистр	1	12664	0,3	0,2	1,3	16463,2	682,1	232	158247,2

Таким образом, заработная плата руководителя равна 12686 рублей, магистра –158247,2 рублей.

4.4.3 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot Z_{осн}, \quad (4.6)$$

где: $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2015 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2015 году водится пониженная ставка – 27,1%.

Таблица 17 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб
Руководитель проекта	12686
Магистр	158247,2
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271
Итого	46322,9 руб

4.4.4 Накладные расходы

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = C_{\text{внеб1}} + C_{\text{внеб2}} = k_{\text{внеб}} * (З_{\text{осн1}} + З_{\text{доп1}} + З_{\text{осн2}} + З_{\text{доп2}}) \\ = k_{\text{внеб}} * (1 + k_{\text{доп}}) * (З_{\text{осн1}} + З_{\text{осн2}}) = 0,3 * 1,1 * 170933,2 = 56408 \text{ руб} \quad (4.7)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплат, в данной работе берем 0,1; $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.; $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Накладные расходы составляют 30 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы. Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} * (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) = 0,3 * (188026,5) = 56408 \text{ руб} \quad (4.8)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

4.4.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Таблица 18 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты НТИ	2944
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	46322,9
Отчисления во внебюджетные фонды	56408
Накладные расходы	56408
Бюджет затрат НТИ	162082,9

Выводы

Для исследования понимания процессов, происходящих в системе никель–водород. Исследование диффузии водорода в металле позволяют продвинуться в понимании особенностей поведения водорода в никеле. В физике твердого тела существуют различные методы расчета необходимых научных параметров Ме-Н систем: метод сильной связи, метод псевдопотенциала, метод линеаризованных присоединенных плоских волн, метод упругой ленты.

Бюджет затрат, приведенный в таблице 14 обусловлен необходимостью разработки экспериментальной методики для быстрого и качественного исследования из первых принципов диффузии водорода в металле.

Полученные в ходе исследования результаты, при затрате 162082,9 рублей на реализацию, могут быть использованы для дальнейших исследований систем металл-водород, а также в целях разработки защитных методик подготовки образцов для снижения вероятности водородного охрупчивания металлов и сплавов. Работа имеет большую практическую ценность и в полной мере способствует решению многих фундаментальных задач.

Глава V Социальная ответственность

Данная работа посвящена исследованию процесса диффузии водорода в никеле. Объектом исследования является этот процесс. Данная работа является теоретической. В процессе исследования проводились: выбор метода псевдопотенциала и метода проекционных присоединенных волн, реализованном в пакете программ ABINIT, оптимизация диффузии водорода в никеле, проведено на суперкомпьютере ИШЯТ НИ ТПУ.

Данная научно-исследовательская работа выполнялась в помещении кафедры общей физики третьего корпуса Томского Политехнического университета в компьютерной лаборатории В1. Помещение оснащено персональными электронно-вычислительными машинами (ПЭВМ), компьютерными столами, стульями, и противопожарной сигнализацией.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

5.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства.

К работе в компьютерной лаборатории допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинские противопоказания, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте.

К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний норм и правил работы с электроустановками, правил безопасности работы с газовыми баллонами, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на суперкомпьютере, имеющие не менее II группы по электробезопасности и получившие допуск к работе с газовыми баллонами.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с газовыми баллонами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями

получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

- инструкция № 2-25 по охране труда при выполнении работ на установке Gas Reaction Controller;
- инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;
- инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением.

Документы по воздействию ПЭВМ:

- инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;
- СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;
- ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;
- ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;
- ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

Микроклимат:

- ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении;
- ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;
- СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.

Теоретическая работа выполнялась с применением персональных компьютеров (ПЭВМ) типа IBM PC. Для обоснования эргономических требований используются следующие нормативно правовые документы:

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года)

ПНД Ф 12.13.1-03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

ГОСТ Р ИСО 6385-2016 Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем

ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения

В требования к рабочему месту входят требования к рабочему столу, посадочному месту (стулу, креслу), подставкам для рук и ног.

Монитор должен быть установлен прямо перед пользователем и не требовать поворота головы или корпуса тела.

Рабочий стол и посадочное место должны иметь такую высоту, чтобы уровень глаз пользователя находился чуть выше центра монитора. На экран монитора следует смотреть сверху вниз, а не наоборот. Даже кратковременная работа с монитором, установленным слишком высоко, приводит к утомлению шейных отделов позвоночника.

Если при правильной установке монитора относительно уровня глаз выясняется, что ноги пользователя не могут свободно покоиться на полу, следует установить подставку для ног, желательно наклонную. Если ноги не имеют надежной опоры, это непременно ведет к нарушению осанки и

утомлению позвоночника. Удобно, когда компьютерная мебель (стол и рабочее кресло) имеют средства для регулировки по высоте. В этом случае проще добиться оптимального положения.

Клавиатура должна быть расположена на такой высоте, чтобы пальцы рук располагались на ней свободно, без напряжения, а угол между плечом и предплечьем составлял 100° — 110° , как показано на рисунке 16.

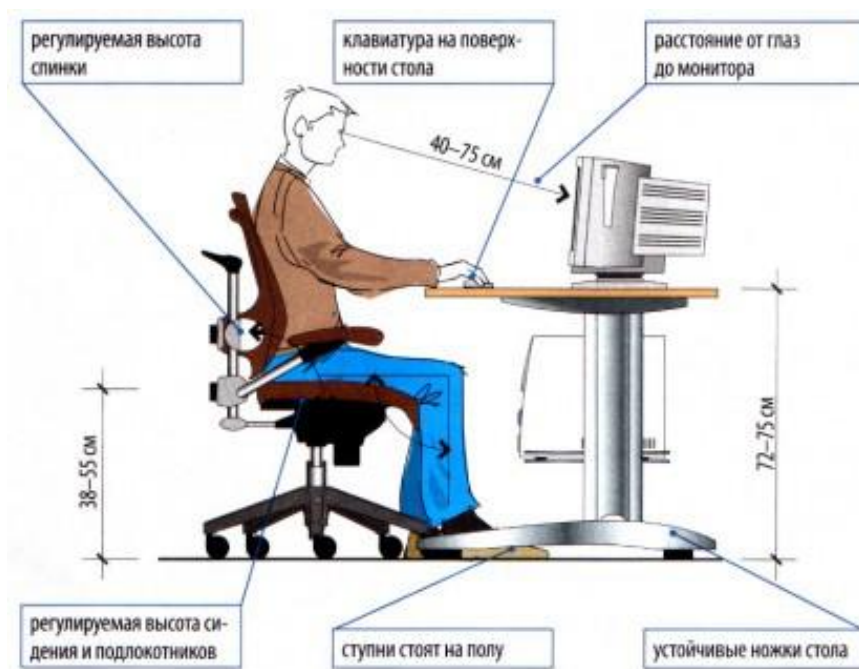


Рисунок 16 – Расположение дисплея на столе

5.2 Производственная безопасность.

В данном пункте анализируются вредные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории. Все вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды необходимо представлены в таблицы 19.

Таблица 19 – Возможные вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ	Нормативные документы
	Разработка теории	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении. Требования к освещению устанавливаются СНиП 23-05-95. ГОСТ 12.1.003-83. Шум. Общие требования безопасности.
2.Превышение уровня шума	+	
3.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	

5.2.1 Анализ вредных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований.

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонение этих параметров от нормы приводит к ухудшению самочувствия работника, снижению производительности его труда и к возникновению различных заболеваний.

Так работа в условиях высокой температуры сопровождается интенсивным потоотделением, что приводит к обезвоживанию организма, потере минеральных солей и водорастворимых витаминов, вызывая серьезные и стойкие изменения в деятельности сердечно-сосудистой системы, увеличивая частоту дыхания, а также оказывая влияние на функционирование других органов и систем (ослабление внимания, ухудшение координации движений, замедление реакции тела и т.д.).

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреванию организма, при низкой же температуре увеличивает теплоотдачу с поверхности кожи, что ведет к переохлаждению организма.

Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности устанавливаются согласно СанПин 2.2.4.548-96 (Таблица 20).

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата, то есть необходимо проведение мероприятий по контролю способов и средств защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха, искусственное освещение и т.п.

Таблица 20 – Оптимальные показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96)

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до139)	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia (до139)	23-25	22-26	60-40	0,1

Для поддержания данных санитарных норм достаточно иметь естественную неорганизованную вентиляцию помещения и местный кондиционер установки полного кондиционирования воздуха, обеспечивающий постоянство температуры, относительной влажности, скорости движения и чистоты воздуха. Необходима система центрального отопления, обеспечивающая заданный уровень температуры в зимний период по СНиП-41-01-2003. В зимний период в аудитории для поддержания необходимой температуры используется система водяного отопления. Эта система надежна в эксплуатации и обеспечивает возможность регулирования температуры в широких пределах. При устройстве системы вентиляции и кондиционирования

воздуха в помещении лаборатории необходимо соблюдать определенные требования пожарной безопасности. В зимнее время в помещении необходимо предусмотреть систему отопления. Она должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Превышение уровня шума. При работе механических и электромеханических изделий часто возникают шумы. Шумы, возникающие при работе экспериментальной установки связаны с вращением движущихся частей форвакуумного насоса.

Для оценивания шумовой обстановки допускается использовать числовую характеристику, называемую уровнем звука (измеряется в дБ). В соответствии с ГОСТ 12.1.029-80 допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно ГОСТ 12.4.026-76.

Сильный шум вызывает трудности в распознавании цветовых сигналов, снижает быстроту восприятия цвета, остроту зрения, зрительную адаптацию, нарушает восприятие визуальной информации, снижает способность быстро и точно выполнять координированные движения, уменьшает на 5–12 % производительность труда. Длительное воздействие шума с уровнем звукового давления 90 дБ снижает производительность труда на 30–60 %.

В рассматриваемом кабинете основными источниками шума являются кондиционер, компьютеры (охлаждение внутри системного блока, оптические приводы DVD-ROM).

При выполнении основной работы на ПЭВМ в помещениях, где работают программисты, уровень шума не должен превышать 50 дБА.

В соответствии со спецификацией на компьютер DNS Office XL, уровень шума блока питания компьютера составляет 5–10 дБА, уровень шума

охлаждающего устройства процессора 15–20 дБА, остальные элементы охлаждения являются пассивными и их уровень шума не учитывается. Шум, вызываемый работой оптических приводов, также не учитывается, так как они используются в работе незначительно малое время.

В соответствии со спецификацией на кондиционер LG S09AWU, максимальный уровень шума, производимого внутренним его блоком, составляет 28 дБА.

Для доведения уровня шума до санитарных норм следует придерживаться следующих правил при организации труда в помещении:

- внутренний блок кондиционера следует располагать вдали от людей, занимающихся творческой деятельностью (программисты), и не использовать на полную мощность, если позволяют климатические условия;
- своевременно осуществлять профилактику системных блоков компьютеров (очистка от пыли и смазывание движущихся частей охлаждающих установок, замена излишне шумных комплектующих).

Недостаточная освещенность рабочей зоны. Для промышленных предприятий оптимальная освещенность территории и помещений является важной и непростой технической задачей, решение которой обеспечивает нормальные гигиенические условия для работающего персонала. Правильно подобранные источники света и их проектирование создают условия для производственного труда, корректности выполнения технологических операций, соблюдение правил и техники безопасности.

Главной задачей светотехнических расчётов для искусственного освещения является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости.

Внутри помещений по способу размещения светильников и распределению освещенности различают следующие системы искусственного освещения: общее и комбинированное.

Общим называется освещение, светильники которого освещают всю площадь помещения, как занятую оборудованием или рабочими местами, так и вспомогательную. В зависимости от расположения светильников различают равномерное и локализованное общее освещение. При общем равномерном освещении светильники располагаются в верхней зоне помещения равномерно, обеспечивая тем самым одинаковую освещенность всего помещения. Оно применяется, как правило, когда расположение рабочих зон при проектировании неизвестно либо при гибкой планировке. При общем локализованном освещении светильники размещают с учетом расположения технологического оборудования, создавая на отдельных поверхностях требуемый уровень освещения.

Комбинированная система освещения состоит из общего и местного освещения. Общее освещение предназначено для освещения проходов и участков, где работы не производятся, а также для выравнивания яркости в поле зрения работающих. Местное освещение обеспечивается светильниками, располагаемыми непосредственно на рабочих местах. Ему следует отдавать предпочтение, если в нескольких рабочих зонах помещения должны решаться различные зрительные задачи и поэтому для них требуются различные уровни освещенности. Оно также необходимо, когда рабочие места территориально отдалены друг от друга. При этом следует иметь в виду, что устройство только местного освещения недопустимо, так как оно создает большую разность освещенности рабочих поверхностей и окружающего пространства, что неблагоприятно сказывается на зрении.

При учете особенностей процесса работ на компьютере допускается применение системы общего равномерно освещения.

Для общего освещения применяются газоразрядные лампы: дневной (ЛД), холодно-белой (ЛХБ), тепло-белой (ЛТБ) и белой цветности (ЛБ).

Помещение с компьютером имеет следующие параметры:

Высота помещения: $H = 350$ см;

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 35$ см;

Рассчитаем высоту светильника над полом, высоту подвеса:

$$h_n = H - h_c = 350 - 35 = 315 \text{ см} . \quad (5.1)$$

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{\text{рп}} = 75 \text{ см}$;

Рассчитаем высоту светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{\text{рп}} = 315 - 75 = 260 \text{ см} . \quad (5.2)$$

При освещении рабочего помещения двухламповыми светильниками ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина $h = 2,6 \text{ м}$ не соответствует требованиям.

Расстояние между соседними светильниками: $L = 3,75 \text{ см}$;

Расстояние от крайних светильников до стены: $l = 0,9 \text{ см}$.

Данное расстояние от крайних светильников до стены является подходящим, так как необходимая величина равна:

$$\frac{L}{3} = \frac{3,75}{3} = 1,25 \text{ см} . \quad (5.3)$$

Интегральный критерий оптимальности расположения светильников является величина, равная:

$$\lambda = L / h . \quad (5.4)$$

Данная величина должна составлять 1,4 при лучшем и качественном расположении светильников.

Рассчитаем оптимальное расстояние между светильниками:

$$L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 2,6 = 3,64 \text{ м} . \quad (5.5)$$

Данная величина полностью соответствует настоящему расположению светильников.

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\phi = \frac{E_k S K_s Z}{N n} = \frac{200 \cdot 20 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{5 \cdot 0,49} = 2793 \text{ Лм} , \quad (5.6)$$

Нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95):
 $E_n = 200$ Лм (разряд зрительной работы VI: очень малой точности);

Площадь освещаемого освещения: $S = 20$ м²;

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: $K_z = 1,5$ (помещение с малым выделением пыли);

Коэффициент неравномерности освещения: $Z = 1,1$ (для люминесцентных ламп);

Число ламп в помещении: $N = 5$;

Коэффициент использования светового потока: $n = 0,49$;

Индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h(A + B)} = \frac{20}{2,6 \cdot 10} = 0,78 \quad (5.7)$$

Коэффициент отражения стен (свежепобеленное состояние стен с окнами без штор): $\rho_c = 50$ %;

Коэффициент отражения потолка (свежепобеленное состояние потолка):
 $\rho_n = 70$ %;

В соответствии со значением рассчитанного светового потока $\Phi = 2793$ Лк, ближайшей световой люминесцентной лампой является лампа типа ЛХБ с электрической мощностью осветительной системы 65 Вт.

5.2.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.

По защите исследователя от действия вредного фактора отклонения показателей микроклимата необходимо создаются микроклиматические условия отоплением, обменной вентиляцией и кондиционированием воздуха.

А защита от повышенных уровней шума осуществляется методами его снижения в источнике образования и на пути распространения, устройством экранов и звукопоглощающих облицовок, средствами индивидуальной защиты.

И для защиты от недостаточной освещенности рабочей зоны естественное освещение по своему спектру является наиболее приемлемым, но

не всегда его оказывается достаточно. Это связано и с режимом работы. Обычно рекомендовать применяется общее и комбинированное освещение.

Эти перечни вредных веществ и факторов, работ, при занятости с которыми обязательно проведение медосмотров, а также перечень общих медицинских противопоказаний к допуску к работе с вредными веществами и факторами.

5.3 Экологическая безопасность.

В данном разделе рассматривается возможная экологическая безопасность данного исследования.

Данное исследование не наносит вреда окружающей среде, потому что теоретические расчеты, которые выполнялись в данной работе, реализованы с помощью ПЭВМ высшего качества. Однако, они могут быть наносить вред в процессе создания этих вычислительных оборудований.

Многое сырье, используемое в сборке вычислительных оборудований, является токсичным. Ископаемое топливо лишь усугубляет нерешенную проблему глобального потепления. Отходы производства также не исчезают, превращаясь в свалки, или перерабатываются, оказывая плохое влияние на экологию. старый материал оказывается обычно на свалке с отходами или, того хуже, сжигается с целью извлечения медных жил и других ценных компонентов. При его сгорании образуется крайне вредный канцерогенный диоксин. Свалки и химические захоронения загрязняют источники воды. Поэтому подчеркиваем важность вторичного использования оборудования. Прежде чем выбросить «гаджет» в мусор, лучше окончательно убедиться, что он не подлежит восстановлению и только потом обращаться в конфигуратор компьютера. Возможно, он будет частично полезен в другой сборке.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей. Есть два вида чрезвычайных ситуации:

- техногенная;
- природная.

К техногенным ЧС относиться можно отнести пожары, взрывы, диверсии, выбросы ядовитых веществ, пожары, взрывы. К природным ЧС можно отнести природные катаклизмы. К наиболее вероятным техногенной ЧС является пожары. Для предотвращения пожаров, взрывов необходимо соблюдать правила техники безопасности и организовывать мероприятия.

Наиболее вероятным природным катаклизмом являются сильные морозы. Для защиты от сильных морозов производственные здания должны быть оборудованы запасными электрогенераторами и теплогенераторами. Помещения при сильном морозе должны быть обеспечены приборами обогрева. Для транспортировки персонала к рабочему месту и обратно домой, предприятия должны иметь рабочий транспорт. Производственные помещения должны быть обеспечены суточной нормой питьевой воды.

При обнаружении неисправной работы суперкомпьютера необходимо выполнять порядок действий:

1) прекратить работу, выйти из программы, отключить питание компьютера, отключить насос, суперкомпьютеру от электросети и известить об этом руководителя;

2) проходить к ближайшему эвакуационному и выходить из здания спокойно организованно и без паники по плану эвакуации при пожаре и других ЧС, отдалить от здания на безопасное расстояние и не возвращаться;

3) при существовании телефон, обязательно позвонить «01» (с сотового тел «101») и сообщить, где находиться;

4) ни в коем случае не открывайте и не разбивайте окна, так как нарушится герметичность вашего помещения, что приведёт к увеличению температуры и площади пожара;

5) Проверить наличие всех сотрудников и звонить отсутствующим сотрудникам.



Рисунок 17 – План эвакуации из лаборатории

Вывод

В ходе рассмотрения безопасности и гигиены труда при осуществлении работ с помощью суперкомпьютера, были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них. Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в

случае ее нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что инженеры – будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено теоретическое изучение особенностей взаимодействия водорода с никелем и вычислены профили диффузионных барьеров и температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в никеле. К настоящему времени очень много как экспериментальных, так теоретических работ, посвящённых изучению системы никель–водород. В диссертации сделан краткий обзор по фазовой диаграмме и атомной структуре системы Ni-H. Также рассмотрен вопрос об энергии связи и диффузии водорода в никеле, изученный ранее из первых принципов.

В текущей работе спин-поляризованные расчеты атомной и электронной структуры никеля с водородом выполнялись в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованными в пакете программ ABINIT. В работе кратко описаны основные приближения и подходы, используемые при исследовании электронной структуры твердых тел: адиабатическое приближение, одноэлектронное приближение, зонное приближение, приближение локальной плотности и приближение обобщённого градиента.

В работе было установлено, что при растворении водорода в никеле с относительной концентрацией $X = \text{H}/\text{Ni}$ от 0,0625 до 0,25 изменение параметров решетки металла составляет 0,14–2,0%. При более высоких концентрациях водорода ($X \geq 1,0$) изменения параметров решетки никеля более значительны и в случае системы NiH_2 достигают 42,7%. Отметим, что в большинстве рассмотренных случаев растворение водорода в решетке металла приводит к ее тетрагональному искажению. Особенно ярко это проявляется в системах Ni_2H , NiH и NiH_2 . Также вычислен избыточный объем, вносимый атомом водорода в решетку циркония. Показано, что практически вне зависимости от концентрации атомы водорода в октаэдрических междоузлиях вносят в решетку металла избыточный объем от 2,00 до 2,20 Å³, а в тетраэдрических междоузлиях в 1,5 раз больше.

В работе также была вычислена зависимость энергии связи водорода в никеле от относительной концентрации водорода. Получено что при относительных концентрациях водорода в никеле $X = \text{H}/\text{Ni} < 1,0$ атомам H энергетически более выгодно занимать октаэдрические междоузлия. Отметим, что система Ni_4H_3^0 с послойным упорядочиванием атомов водорода в решетке металла характеризуется самым высоким значением энергии связи водорода с никелем.

Из других работ известно, что ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК кристаллах заключается в последовательной миграции через октаэдрические и тетраэдрические поры. При этом в тетраэдрических междоузлиях атом водорода, как правило, не задерживается. В настоящей работе подтверждается, что наименьшие барьеры диффузии водорода находятся между октаэдрическими и тетраэдрическими междоузлиями в решетке никеля. При этом при переходе из тетра- в октаэдрическое междоузлие барьер ($\sim 0,22$ эВ) меньше, чем в обратном направлении ($\sim 0,60$ эВ). Наибольшие барьеры диффузии соответствуют переходам атома водорода из тетраэдрического в тетраэдрическое ($\sim 2,07$ эВ) и из октаэдрического в октаэдрическое междоузлия ($\sim 1,78$ эВ). Таким образом, диффузия водорода при низких концентрациях (~ 6 ат.%) в никеле будет проходить из октаэдрического междоузлия в тетраэдрическое и опять в октаэдрическое. В работе наблюдается хорошее согласие рассчитанных значений коэффициентов диффузии водорода в Ni_{16}H с результатами других экспериментальных и теоретических работ при высоких температурах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ABINIT – Abinit [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.abinit.org>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения: 31.05.19.
2. Somenkov V.A., Crystal structure and volume effects in the hydrides of d metals. / V.P. Glazkov, A.V. Irodova and S.Sh. Shilstein // Journal of the Less Common Metals. – 1987. – Vol.129 – P. 171-180.
3. Ponyatovskii E.G., Properties of high-pressure phases in metal-hydrogen systems. / V.E. Antonov, I.T. Belash // Sov.Phys.Usp. – 1982. – Vol.25 – P. 596-619.
4. V.E. Antonov, T.E. Antonova, N.A. Chirin, E.G. Ponyatovsky, M. Baier, F.E. Wagner, Scripta Mater. 34 (1996) 1331.
5. Amonov V.E., Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of metals. // Journal of Alloys and Compounds – 2002. – Vol.110. – P. 330-332.
6. Cui X., Ab initio studies on the structural and magnetic properties of RhH. / X. Cui, J. Wang, X. Liang, G. Zhao // Solid State Commun. – 2009. – Vol.149. – P. 322-324.
7. Lai W, Density functional theory studies of adsorption and vibrational spectra of hydrogen on the Rh(111) Surface / W. Lai, H. Xiao, D. Xie // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2003. – Vol.50. – P. 621-626.
8. Wei H., Hydrogen Diffusion Behavior in Perfect δ -Pu Metal[J]. / H. Wei, S. Luo, G. Liu, X. Xiong, H. Song // Acta Phys. -Chim. Sin. – 2008. – Vol.24, №11. – P. 1964-1968.
9. Han X., First-principles study of hydrogen diffusion in alpha Ti. / X. Han, Q. Wang, D. Sun, T. Sun, Q. Guo // International journal of hydrogen energy. . – 2009. – Vol.34, №9. – P. 3983-3987.
10. Мосягин И.Ю. Исследование нелинейных упругих свойств металлов пятой группы в рамках теории функционала плотности: диссертация на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. – М.: ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2014. – 118 с.

11. Shan J. The Interaction of Water and Hydrogen with Nickel Surfaces // Leiden: Universiteit Leiden, 2009. – p. 94.
12. Багрянский К.В. Сварка никеля и его сплавов. / К.В. Багрянский, Г.С. Кудьмин – М.: Машгиз, 1963. – 164 с.
13. Антонов В.Е. Фазовые Т-Р диаграммы систем Ni-D и γ Ni-H при температурах до 375°C и давлениях до 20 кбар / В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский // Докл. Акад. Наук СССР. – 1977. – Т.233, №6. – С. 1114-1117.
14. Wollan E.O. The Hydrogen Atom Positions in Face Centered Cubic Nickel Hydride / E.O. Wollan, J.W. Cablel, W.C. Koehler // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – Vol.24, №9. – P. 1141-1143.
15. Кепка J.B. Analysis of Some Results on Pd-H and Ni-H Systems Studied in High-Pressure-Hydrogen Conditions / J.B. Кепка, E.W. Czaputowicz // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol.19. – P. 2414-2416.
16. Понятовский Е.Г. Переходные металлы VI VIII групп при высоком давлении водорода / Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш // Неорганические материалы. – 1978. – Т.14, №9. – С. 1570-1580.
17. Klug H.P. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials / H.P. Klug, L.E. Alexander. 2nd ed. – N-Y.: John Wiley & Sons, 1974. – 992 с.
18. Atomistic process on hydrogen embrittlement of a single crystal of nickel by the embedded atom method / Xu Xuejun, Mao Wen, Zhong Hu, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa // Computational Materials Science. Elsevier. – 2002. – Vol.23 – P. 131-138.
19. Simulation of Hydrogen Embrittlement at Crack Tip in Nickel Single Crystal by Embedded Atom Method / X. Xu, W. Mao, S. Fukuyama, K. Yokogawa // Materials Transactions – 2001. – Vol.44, №2. – P. 2283-2289.
20. Feng Y. Electronic structures of nickel metal with hydrogen impurity / Y. Feng, Ch. Wang, N. Chen // Science in China (Series E) – 2001. – Vol.44, №2. – P. 201-205.
21. Christensen N.E. Band-structure calculations for Ni, Ni₄H, Ni₄H₂, Ni₄H₃,

NiH // Phys. Rev. B – 1987. – Vol. 35, № 4. – P. 1993-2004.

22. Kotani T. Exact exchange-potential for band-structure calculation by the LMTO-ASA method: MgO and CaO // Phys. Rev. B – 1994. – Vol. 50, № 20. – P. 14816-14821.

23. Немошкaленко В.В., Кучеренко Ю.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. – Киев.: Наук. думка, 1986. – 296 с.

24. Юй Ш. Исследование свойства и кристаллическая структура водородпоглощающего сплава / Ш. Юй, Ю. Чжен // Хэнань Наука. – 1997. – Vol.15, №2. – P. 149-153.

25. Закон Фика - URL:
http://dssp.petsu.ru/p/tutorial/fft/Part3/part3_4_2.htm

26. Скрипчук Г.А. Взаимодействие металлов с водородом // Молодой ученый. – 2009. – Vol.15, №3. – P. 26-29.

27. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 215с.

28. Sichone G.L. Research on behaviors of hydrogen in bcc iron using first-principle esearch on behaviors of hydrogein bcc iron using first-principle calculation method, Dissertation for the Master Degree in Science, 2014

29. Коротеев Ю.М. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов / Ю.М. Коротеев, О.В. Гимранова, И.П. Чернов // Физика твердого тела – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 842-846.

30. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. / Ф.Бассани, Дж. Парравичини / Пер. с англ., под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. – М.: «Наука», 1982. – 392 с.

31. Born M. Zur Quanten theorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. – 1927. – Vol.84. – P. 457-484.

32. Tulk E. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in zircaloy-2 and Zr 2.5 wt% Nb / E. Tulk, M. Kerr, M.R. Daymond // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol.425, №1–3. – P. 93-104.

33. Hartree D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and Methods // Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1928. – Vol.24, №1. – P. 89-110.
34. Parr R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang. – N-Y: Oxford., 1989. – p. 333.
35. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol.136, №3B. – P. 864-871.
36. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965 – Vol.140, №4A. – P. A1133-A1138.
37. Dirac P.A.M. The Quantum Theory of the Electron // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1928. – Vol.117. – P. 610-624.
38. Bloch F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol.52. – P. 555-600.
39. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Альянс, 2013. – 792 с.
40. Goedecker S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials / S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol.54 – P.1703-1710.
41. Кон В. Электронная структура вещества: волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. – 2002. – Vol.172, №3. – P. 336-348.
42. Wang C. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron / C. Wang, B. Klein, H. Krakauer // Physical Review Letters. 1985 – T. 54, № 16. – C. 1852-1855.
43. Development and assessment of new exchange-correlation functionals / F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol.109, №15. – P.6264-6271.
44. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77, №18. – P. 3865-3868.

45. Perdew J.P. Rationale for mixing exact exchange with density-functional approximations / J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol.105. – P. 9982-9985.
46. Пермина В.С. Электронное строение, химическая связь и некоторые физико-химические свойства кристаллов $AlPN_2$ ($Al=H, Li, Na, Ag$). – Кемерово, 2009. – 116 с.
47. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела/ Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Том 1 – М.: Мир, 1979. – 458 с.
48. Цысарь К.М. Теоретическое исследование атомной структуры и квантовых свойств металлических наноконтактов и нанопроводов: диссертация на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. – М.: Национальный исследовательский технологический университет «МГУ им. М.В. Ломоносова», 2011. – 137 с.
49. Martin R.M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – p. 624.
50. Kohanoff J. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – p. 348.
51. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77, №18. – P. 3865-3868.
52. Singh R. Structural, electronic, and magnetic properties of 13-, 55-, and 147-atom clusters of Fe, Co, and Ni: A spin-polarized density functional study / R. Singh, P. Kroll // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol.78. – P. 245404(1)-245404(12).
53. Janko A. Real Structure of nickel due to the $Ni \Leftrightarrow \beta$ NiH phase transformation / A. Janko, J. Pielaszek // Materials science monographs. – 1991. – Vol.59, №11. – P. 322-338.
54. Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys / J. Diabb, A. Juárez-Hernandez, R. Colas, A.G. Castillo, E. García-Sanchez, M.A.L. Hernandez-Rodriguez // Wear. – 2009. – Vol.267. – P. 550-555.

55. Cermak J., Kufudakis A. 1976. Diffusion_elastic phenomenon and diffusivity of hydrogen in nickel. *Journal of the Less Common Metals*, 49, 309_322.
56. Yamakawa, K., Tada, M., & Eiichi Fujita, F. (1976). Recovery process of quenched-in-hydrogen in nickel II. *Scripta Metallurgica*, 10(5), 405–406.

Приложение А

Раздел 2

Основные методы и приближения в расчетах из первых принципов

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ71	У Мэняо		

Консультант школы отделения (НОЦ) – Экспериментальной физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ	Чернов Иван Петрович	д.ф.-м.н., профессор		

Консультант – лингвист ОИЯ ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Преподаватель ОИЯ ШБИП	Шайкина Ольга Игоревна			

CHAPTER 2. The main methods and approaches in the calculation of first principles

2.1. The main approximations

All solids consist of $\sim 10^{23}$ particles interacting with each other. For this reason, the calculation of energy levels and wave functions of a solid cannot be done without the help of a large number of simplifying assumptions [18].

A crystal is an ensemble of electrons and atomic nuclei interacting with each other, so its full Hamiltonian can be written as follows:

$$\hat{H}_t = \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL}. \quad (2.1A)$$

where $\hat{T}_e$ and $\hat{T}_L$ denoted the operators of the kinetic energy of electrons and atomic nuclei, the terms $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{eL}$ and $\hat{V}_{LL}$ describe, respectively, the interaction of electrons with each other, electrons with nuclei and nuclei with each other. Each of these terms is written in the following form:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_L = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2. \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad \hat{V}_{LL} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.2A)$$

where the indices i, j and I, J relate, respectively, to electrons and nuclei, Z describes the nuclear charge; e is the electron charge. However, expressions (2.2A) are written in a non-relativistic form and doesn't take the presence of the electron spin and related interactions into account.

Consider the Schrödinger equation:

$$\hat{H}_t \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}). \quad (2.3A)$$

Here $\{\vec{R}\}$ and $\{\vec{r}\}$ are a set of spatial and spin coordinates of all nuclei and electrons; $\hat{H}_t$ is Hamiltonian (2.1A). Therefore, the wave function $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ depends on the coordinates of all the nuclei and electrons in the system. That is why

it is not possible to solve problem (2.3A) with the development of current level computing technology. But if we use the approximate eigenvalue problem (2.3A), we can lead it to a simpler and more convenient form for calculating electronic levels.

2.1.1 Adiabatic approximation

The system consists of a positively charged nucleus and negatively charged electrons. Since the mass of electrons is obviously less than the mass of the nucleus, their speed will be much higher than the speed of the nucleus, that is to say, the period during which the nucleus oscillates around its equilibrium position, the electrons perform a fairly large number of oscillations around the nucleus. Thus, we can assume that atomic nuclei are stationary relative to electrons.

This approximation is called adiabatic (the Born–Oppenheimer approximation, 1927 [19]) and give us the feasibility to separate the problem (2.3A) of the eigenvalues of two interconnected subsystems: electrons and nuclei. So, if we present the wave function of a system of electrons and nuclei as:

$$\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}). \quad (2.4A)$$

then we can get the following two equations [20]:

$$\hat{H}_e \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL}) \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_n \psi_n(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}). \quad (2.5A)$$

$$\hat{H}_L \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) = (\hat{T}_L + \hat{V}_{LL}) \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}) = E_{n,v} \chi_{n,v}(\{\vec{R}\}). \quad (2.6A)$$

where index n denotes the set of quantum numbers describing the states of electrons, and index v is the set of quantum numbers describing the states of a system of nuclei. It should be noted that the so-called electron Hamiltonian used in equation (2.5A) will depend parametrically on the coordinates of the nuclei.

Thus, there are two interrelated assignments for finding the eigenvalues of energies and wave functions of electrons and nuclei. The first of them describes the behavior of electrons at fixed positions of nuclei. The eigenvalues of energies obtained from equation (2.5A) are used to solve equation (2.5A) for nuclei.

2.1.2 One-electronic approximation

Equation (2.5A) is still a very complex many-body problem. For simplicity, the one-electron approximation is used. Currently, two different approaches are widely used to implement this approximation: the Hartree–Fock method [21] and the electron density functional theory. In this work, all calculations were carried out within the framework of the electron density functional theory [21, 22]. The main idea of the density functional theory is the application of electron density:

$$n(\vec{r}) = \left\langle \psi(\vec{r}) \left| \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi(\vec{r}) \right\rangle. \quad (2.7A)$$

instead of a complex wave function of N particles.

According to the theorem of Hohenberg and Kohn: For any system the external potential $V_{ext}(\vec{r})$ of electron interaction is uniquely determined by the electron density $n(\vec{r})$ depending on the state. Since the Hamiltonian is completely determined by the electron density (up to a constant), the wave function of many bodies is also determined by the electron density. Thus, all the properties of the system in the ground state are completely determined by the electron density $n_0(\vec{r})$ [23].

Knowing the functionality for energy $E[n(\vec{r})]$ from electron density $n(\vec{r})$, for any given external potential $V_{ext}(\vec{r})$ we can accurately calculate the energy of the ground state of the system. For this, keeping the number of particles in the system: $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$, it is necessary to find the global minimum of this functional, which will correspond to the electron density of the ground state $n_0(\vec{r})$.

When using the density functional theory, the Schrödinger equation (2.5A) for the multi-electron wave function is reduced to one-electronics Kohn–Shem equation [24]:

$$\hat{H}_{KSH} \psi_n(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad (2.8A)$$

$$\hat{V}_{eff}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}), \quad (2.9A)$$

where ε_n is eigenvalues of energy, $\psi_n(\vec{r})$ is wave function describing the state of one electron.

This Schrödinger equation has the form of individual particles, but the potential is an effective potential consisting of three components:

- external potential (interaction of nuclei with electrons):

$$\hat{V}_{\text{ext}}(\{\vec{R}\}, \vec{r}) = \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}; \quad (2.10A)$$

- Hartree potential (Coulomb interaction of electrons with electrons):

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = 4\pi e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}'; \quad (2.11A)$$

- exchange – correlation potential (exchange–correlation effects):

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial n(\vec{r})} \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3 \vec{r}. \quad (2.12A)$$

Here $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ is density of exchange–correlation potential, the exact form of which is unknown, but it has a number of parametric interpolation formulas [25]. In consideration of that $\hat{V}_H(\vec{r})$ and $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ depend on the electron density, which is determined, it is necessary to search for these potentials, solving the self-consistent problem.

The electron density functional theory is applicable to a large class of materials based on metals, transition metal compounds, organic and inorganic molecules. The main disadvantage of this method is that the result depends on the specific choice of exchange–correlation potential. It can be implemented in the form of localized basis functions (for example, a Gaussian distribution) and a plane wave. The method can be used to describe time-dependent potentials and excited magnetic substances. It should be noted, there is no way to systematically improve the results of the density functional theory (as opposed to Hartree-Fock). The calculation time for this method is proportional to N^3 , where N is the number of basis functions.

2.1.3 Band approximation

The self-consistent solution of the equation of the wave function of Schrödinger electrons is still a very complex mathematical task. For this reason, the zone approximation is often used, i.e. solution of the Schrödinger equation with a potential specified within the unit cell of a crystal. For this approximation and classification of the calculated states, the group theory apparatus is used.

There are two sharply different, but equivalent approaches to the calculation of the wave functions of electrons within the band approximation. In one embodiment, we can decompose the desired wave function in terms of the Bloch functions of the entire system and determine the decomposition coefficient of the function necessary to meet the relevant requirements of the Schrödinger equation. According to the Bloch theorem [26] in the periodic potential field of the wave function can be expressed as follows:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.13A)$$

where $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ is a periodic function (Bloch function) [24], changing according to a given period of the crystal potential, the index $\vec{k}$ helps to classify states by matching the wave vector of electrons in a crystal. On the other hand, we can decompose the electron wave function in the Schrödinger equation according to the complete system of basis functions within the unit cell of the lattice, and then find the expansion coefficients, requiring that the desired function be satisfied with the boundary conditions.

The methods for calculating the band structure can be divided into two classes depending on which of the two approaches discussed above is used in them. The method of electron tight binding, the orthogonalized plane wave (OPW) method, the pseudopotential method are all based on the first approach, and the cell method and the augmented plane wave method are based on the second approach. You should choose the method in which the system of basic functions is used, which allows describing the function under study with the smallest number of expansion terms. The use of powerful computers, on the one hand, and symmetry conditions

(simplifying calculations), on the other hand, make it possible to obtain exact results within the limits of the adopted approximations in most problems of solid-state physics.

2.1.4 Local density approximation

In the local density approximation (LDA) proposed by Kohn and Shem [24] originally proposed, the exchange-correlation functional is calculated as follows:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} , \quad (2.14A)$$

where ε_{xc} is the exchange-correlation energy density in a homogeneous electron gas, the density $\rho(\vec{r})$. The value of ε_{xc} is usually determined by parameterization, modeling the behavior of the electron gas in metals by Monte-Carlo methods. As a prominent representative of this approach can result in potential presented in [28]. It should be noted that, depending on the parameterization of ε_{xc} , in the final calculation, different results can be obtained.

In the case of monatomic systems, the use of the local density approximation can lead to significant errors, since the properties of monatomic systems differ significantly from the properties of a homogeneous electron gas. So for atoms and molecules, the local density approximation usually underestimates the magnitude of the exchange interaction by 10% and overestimates the correlation by 200–300%. However, despite the magnitude of these errors, the local density approximation has been used with great success for many years now for most systems. Since the contribution from the exchange interaction to the crystal potential is tens of times greater than the contribution from the correlation, in view of the mutual exclusion of errors, the resulting exchange-correlation energy is underestimated in this approximation by an amount not exceeding 7% [29].

Using the local density approximation for solids leads to results close to the experimental data. An exception is made by semiconductors, the forbidden zones in which are reproduced within the framework of this approximation is incorrect (in some cases the use of the approximation even leads to the disappearance of the

forbidden bands). One of the most well-known problems associated with the use of this approximation is the description of the magnetic properties of iron: in the approximation of the local density, the non-magnetic face-centered cubic lattice corresponds to the ground state, while the present stable lattice structure is a ferromagnetic body-centered cubic [30].

2.1.5 Generalized gradient approximation

Generalized gradient approximation (GGA) allows some of the problems encountered in using the local density approximation, because it includes the functional dependence on the gradient of the electron density:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.15A)$$

Since the unique form of dependence of exchange-correlation energy density ε_{xc}^{GGA} from electron density gradient $\rho(\vec{r})$ is absent, there are many different ways to its representation in the explicit form (e.g., bright representatives of this approach are the potentials presented in [31-33]) with its own advantages and disadvantages. In the general case, all forms of representation of the exchange-correlation functional in the framework of this approximation are aimed to solve certain problems arising from using the local density approximation. However, it must be remembered that there is no universal form for recording this functional, and in some cases taking into account its dependence on the electron density gradient leads to additional difficulties in selecting the parameters of a computational experiment. It is known that the local density approximation describes better the electron structure, the electron density and the band structure, while the generalized gradient approximation describes the atomic structure, the energy of the system, the positions of the atoms and the force better. Thus, depending on the research objectives, it is necessary to pre-test both approximations, determining which of them gives results closer to the desired ones.

2.2 Method of pseudopotential

The pseudopotential method is based on the method of orthogonalized plane waves, within which the wave functions of valence electrons in the interatomic space

of a crystal are approximated by a linear combination of a small number of plane waves orthogonal to the wave functions of the electrons of the ionic core. However, in the pseudopotential method two assumptions are introduced.

First, the electrons of the ionic core are assumed to be chemically inert, that is, their states, regardless of the environment of the atom, remain the same as in free atoms. As a result, the substance appears as ion cores consisting of the atomic nucleus and chemically inert electrons (“core” electrons) in the lattice sites and valence electrons participating in chemical bonds (Figure A.1). Thus, for example, in the framework of the pseudopotential method, the C atom having 6 electrons is considered to be similar to the Pb atom with 82 electrons, since each of them has four valence electrons. As a result, the accuracy of the calculations will depend on how correctly the wave function of valence electrons is determined in space outside the ion core region [34]. Secondly, the many-electron problem of solving the Schrödinger equation is reduced to the problem of a self-consistent field, in which the effects of the interaction between electrons (exchange and correlation) are taken into account by means of a certain self-consistent potential $V(r)$.

One of the most universal sets of basis functions in the expansion of the desired wave function of electrons is a set of plane waves. The main advantages of such a basis are its completeness and orthonormality. However, the use of this basis in the decomposition of the wave functions of electrons in molecules or crystals is limited, since the wave function of electrons near the nuclei of atoms oscillates quickly, as a result of its decomposition into plane waves requires a huge number of decomposition terms. To simplify the calculations, it is necessary to set as few members as possible in the decomposition of the desired wave function of electrons into basis functions. To do this, the decomposition uses a set of basis functions of electrons as close as possible to their own wave functions in the molecule or crystal under consideration [34].

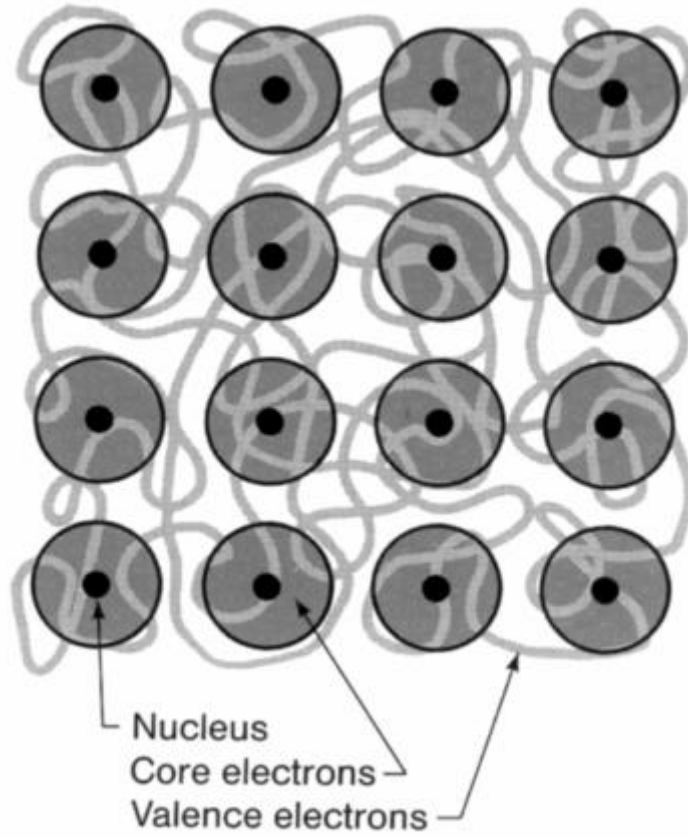


Figure A.1 – Representation of a substance in a pseudopotential model. Ion cores consist of nuclei and electrons that are strongly associated with them, which are considered chemically inert. Between the ion cores are the valence electrons that determine the properties of the system [34].

The pseudopotential equation can be written in the form:

$$W = V(\vec{r}) + \sum_{nl} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right| D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.16A)$$

where ϕ_{nl}^{AE} – the wave function of core electrons characterized by a set of quantum numbers n and l [34] determined from the equation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right| = \sum_{nl} \varepsilon_{nl} \left| \phi_{nl}^{AE} \right\rangle \left\langle \phi_{nl}^{AE} \right|. \quad (2.17A)$$

Since it is assumed that the wave function of valence electrons is smooth, then, accordingly, the value of the pseudopotential W should be small. Since initially no approximations are allowed in the Schrödinger equation, its exact solution using the pseudopotential gives absolutely correct eigenvalues of energy for particles in this

potential. If we further orthogonalize the pseudowave functions of valence electrons corresponding to these values of energy with respect to the wave functions of core electrons and calculate the normalization coefficients, then as a result we can obtain the correct wave functions. However, it is necessary to make several remarks concerning the pseudopotential method [34].

First, the pseudopotential W is nonlocal and depends on energy, in contrast to the local potential $V(\vec{r})$, depending only on the coordinates. This complicates the calculations, but the difficulties associated with the nonlocality of the pseudopotential are, in most cases, incomparable with the advantages given by its smallness. We note that in some cases it is possible to make the pseudopotential local in the framework of some approximations.

Secondly, the pseudopotential is weak compared to the true potential. In pseudopotential (2.16A) potential $V(\vec{r})$ describes the attraction of electrons to the nucleus and is negative in magnitude, and the second term contains the energy difference $(\varepsilon - \varepsilon_{nl})$, which is always positive, and to some extent compensates for the potential of attraction $V(\vec{r})$. This property is called the compensation theorem.

Note that the "true" pseudopotential does not exist. The choice of pseudopotential depends on the specific objectives and goals of the study. In any case, the pseudopotential form will be correct: since the exact solution of the Schrödinger equation will give perfectly correct energy eigenvalues and wave functions within the framework of the approximations used. The pseudopotential method is successfully used to calculate the band structure of the crystals of most simple metals and determine the type of their Fermi surface. In the case of transition and rare-earth metals, this method is less successful without additional approximations, since it is rather difficult to construct a pseudopotential that correctly describes d - and f -electrons rapidly oscillating near the nuclei.

2.3 The projected augmented wave method

The projected augmented wave method is a transformation of a smooth pseudowave function to a full-electron wave function. One important advantage of

the pseudopotential method is that, using various experimental measurements to determine the parameters of a pseudopotential, one can then describe the effect of conduction electrons on a large number of macroscopic properties of a metal in terms of a pseudopotential.

Since the real full-electron wave function in the region of the ion core differs from the pseudowave wavelength, and, therefore, the resulting electron density distribution of the real system and the pseudo-electron are different, an uncompensated multipolar moment arises when using the pseudopotential method, which can lead to erroneous results. In the framework of the method of projective augmented waves, the pseudowave function is corrected for the full-electron one, zeroing this multipole moment.

In the method of projective augmented waves, the desired wave function of valence electrons is divided into two parts: partial wave functions (atom-like) in the region of the ionic core and external wave functions in the interatomic region. Outer wave functions are most often decomposed over the basis of plane waves (although it is possible to leave decomposition on some other basis). Such a division is possible because, in the general case, the pseudopotential is spherically symmetric in a certain region close to the Wigner–Seitz unit cell, and vanishes outside this region, that is:

$$W(r) = \begin{cases} W(|r|), & n_{pu} \quad r \leq r_b \\ 0, & n_{pu} \quad r > r_b \end{cases}, \quad (2.18A)$$

where r_b is the boundary of the region chosen by us, which is usually taken less than the radius of the Wigner–Seitz sphere. By setting the potential in this form, we get the so-called "MT-potential (muffin-tin potential)" [35]. As a result, in the region of the ion cores, the basis partial functions can be found by expanding their radial and angular components, and outside this region present the solution, as mentioned above, in the form of plane waves, requiring that the partial and external wave functions and their derivatives matched [36].

2.4 Kohn–Shem equation

As mentioned above, Kohn and Shem were asked to move away from the many-body system described by equations (2.5A)–(2.6A) to some auxiliary system, which is easier to describe and resolve. Recall that the idea of this proposal is to replace the system of interacting many bodies with a non-interacting system, which will have exactly the same energy of the ground state [24, 37, 38]. Using the Hohenberg–Kohn theorem [23], we can reduce equation (2.5A) to the so-called Kohn–Shem equation (2.8A), which is a second-order differential equation. To solve this equation, the desired wave function is expanded in a complete system of basis functions. In our case

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{K}| \leq |\vec{K}_{\max}|} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.19A)$$

where $\psi_{n,\vec{G}}(\vec{r})$ is the wave function of state, characterized by the set of quantum numbers n , (the form of these basis functions is specified in the framework of the methods of pseudopotential and partial plane waves). Since $\vec{K} = \vec{G} + \vec{k}$, the summation in (2.19A) goes along the reciprocal lattice vectors $\vec{G}$, since the Kohn–Shem equation (2.8A) is solved for a specific value of the wave vector $\vec{k}$.

The average value of the energy of a system of electrons in a crystal is determined in quantum mechanics as follows:

$$\bar{E} = \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{H}_{KSH} | \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle}{\langle \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) | \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle} = \frac{\int \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H}_{KSH} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}{\int \psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}. \quad (2.20A)$$

Differentiating this expression by expansion coefficients $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$ and equating the resulting derivative to zero, we obtain a system of linear equations for expansion coefficients $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$, which will determine the state of the system with minimum energy (that is, minimize the average energy of the system according to the expansion coefficients $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$):

$$[\mathbf{H}(\vec{k}) - \bar{E}\mathbf{S}(\vec{k})]C_{n,\vec{k}} = 0, \quad (2.21A)$$

where $\mathbf{H}(\vec{k})$ is Hamiltonian matrix; $\mathbf{S}(\vec{k})$ is overlap matrix; $\mathbf{C}_{n,\vec{k}}$ is matrix-column, consisting of decomposition coefficients $C_{n,\vec{k},\vec{G}}$. In this case, the possible energy values $\bar{\mathbf{E}}$ at a given wave vector $\vec{k}$ will enter the system as parameters. Thus, we have reduced the problem of solving a differential equation of the second order to the problem of solving a system of linear equations, and, as is known, it is much easier to solve a system of linear equations than a differential equation of the second order.

The matrix elements in equation (2.21A) are defined as

$$H_{nn'} = \left\langle \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \left| \hat{H}_{KIII} \right| \psi_{n',\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \right\rangle, \quad (2.22A)$$

$$S_{nn'} = \left\langle \psi_{n,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \left| \psi_{n',\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) \right\rangle. \quad (2.23A)$$

Thus, we obtain the problem of finding the eigenvectors $\bar{\mathbf{E}}$ of the Hamiltonian matrix $\mathbf{H}(\vec{k})$:

By diagonalizing the Hamiltonian matrix $\mathbf{H}(\vec{k})$, we obtain the eigenvalues of

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}_{\vec{k},n} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{C}_{\vec{k},n}, \quad (2.24A)$$

$$\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k}). \quad (2.25A)$$

energy for a given wave vector $\vec{k}$. Knowing the eigenvalues, we can easily determine the values of the expansion coefficients from a system of linear equations $\mathbf{C}_{\vec{k},n}$. Thus, we determine the desired wave function of electrons, and, consequently, the electron density for a given value of the wave vector $\vec{k}$.