

**АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ (0001) АЛЬФА-ЦИРКОНИЯ:  
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Чжан Цзыхань

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1940132053@qq.com

**THE ADSORPTION OF HYDROGEN MOLECULE ON THE SURFACE (0001) OF ALPHA-  
ZIRCONIUM: FIRST-PRINCIPLES STUDY**

Zhang Zihan

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1940132053@qq.com

***Abstract.** The results of the first-principle calculations of the adsorption process of hydrogen molecules on the (0001) zirconium surface are presented. The first-principles simulation of adsorbing hydrogen molecules on the zirconium surface allows studying the features of the interaction of the zirconium surface with hydrogen molecule. The energy of various states of hydrogen molecules on the zirconium surface were calculated in dependence of the distance. It was shown that at distances of less than 4.5 Å hydrogen molecules are oriented parallel to the zirconium surface, and at distances of more than 4.5 Å they are oriented perpendicular to the surface.*

**Введение.** В процессе эксплуатации в оболочках топливных элементов ядерного реактора, изготовленных из циркониевого сплава, накапливается водород, образующийся в результате различных реакций, что приводит к формированию гидридов. Осаждение гидрида разрушает целостность зерен  $\alpha$ -Zr, вызывает микротрещины, увеличивает их объем, ухудшает рабочие характеристики и, в частности, приводит к снижению вязкости и прочности материала, что делает материал хрупким. Водородное охрупчивание циркониевых сплавов представляет угрозу для безопасности компонентов ядерного топлива. Поэтому крайне желательно провести тщательное исследование процессов адсорбции и диссоциации молекул  $H_2$  на поверхности Zr для выявления механизма гидрирования конструкционных материалов [1].

**Метод и детали расчета.** Самосогласование полной энергии кристалла выполняются в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля, реализованным в пакете программ ABINIT [2]. Энергия обрезания для разложения по плоским волнам установлена равной 30 Хартри. Поверхность циркония Zr (0001) моделируется пленкой, состоящей из шести атомных слоев. Водород адсорбируется с одной стороны пленки. Проведена релаксация положений атомов циркония в трех слоях пленки Zr (после релаксации силы, действующие на атомы Zr в этих слоях, составляли менее 3 мэВ/Å). Расстояние между атомами водорода в молекуле было фиксировано и равно 1,402 Å.

**Результаты.** При изучении процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности циркония (0001) в соответствии с симметрией решетки рассмотрено 4 типа междуузлий (рис. 1) [3]. Рассчитаны и проанализированы различия в энергиях взаимодействия поверхности циркония с молекулой водорода в процессе ее адсорбции.

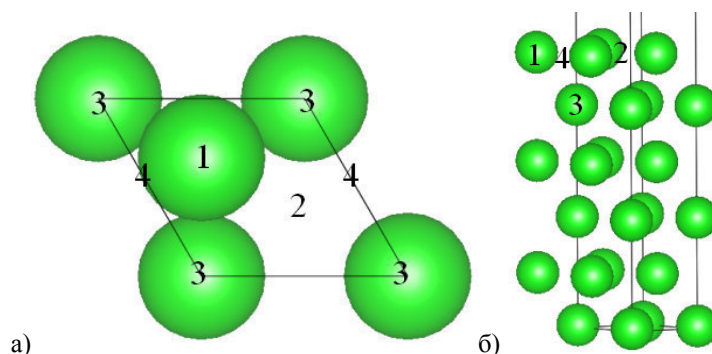


Рис. 1. а) четыре типа адсорбционных участков (вид сверху).  
б) расчетная ячейка. Зеленые шары – атомы Zr

Чтобы изучить влияние положения молекулярного водорода на энергию системы, для каждого типа междуузлий мы рассчитали полную энергию системы поверхность–H<sub>2</sub> при ориентации молекулы водорода как перпендикулярно, так и параллельно поверхности циркония (рис. 2). Далее для обозначения рассмотренных состояний использованы обозначения: || – при ориентации молекулы водорода параллельно поверхности; ⊥ – при ориентации молекулы водорода перпендикулярно поверхности.

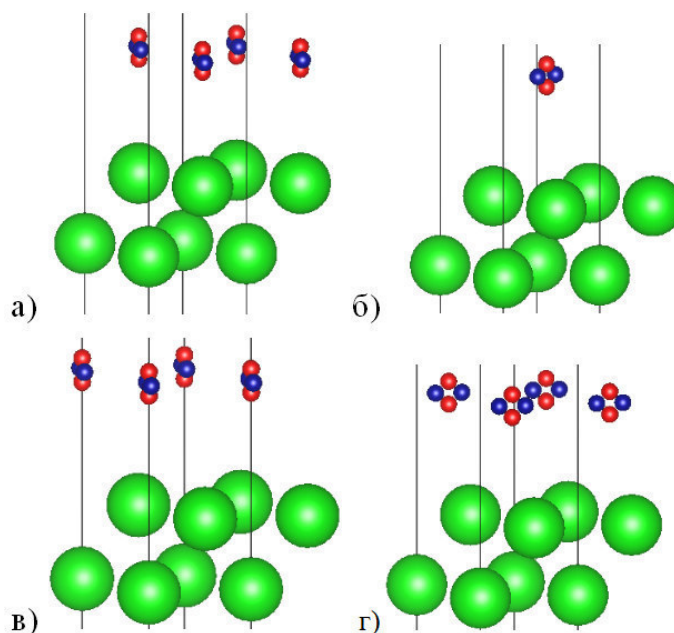


Рис. 2. Верхние два слоя поверхности Zr (0001) и рассмотренные в работе состояния молекулы водорода вблизи него. Зеленые шары – атомы Zr, красные и синие шары – атомы водорода при ориентации молекулы перпендикулярно и параллельно поверхности циркония, соответственно:  
а) Молекулы находятся в 1 типе междуузлий, б) Молекулы находятся во 2 типе междуузлий,  
в) Молекулы находятся в 3 типе междуузлий, г) Молекулы находятся в 4 типе междуузлий

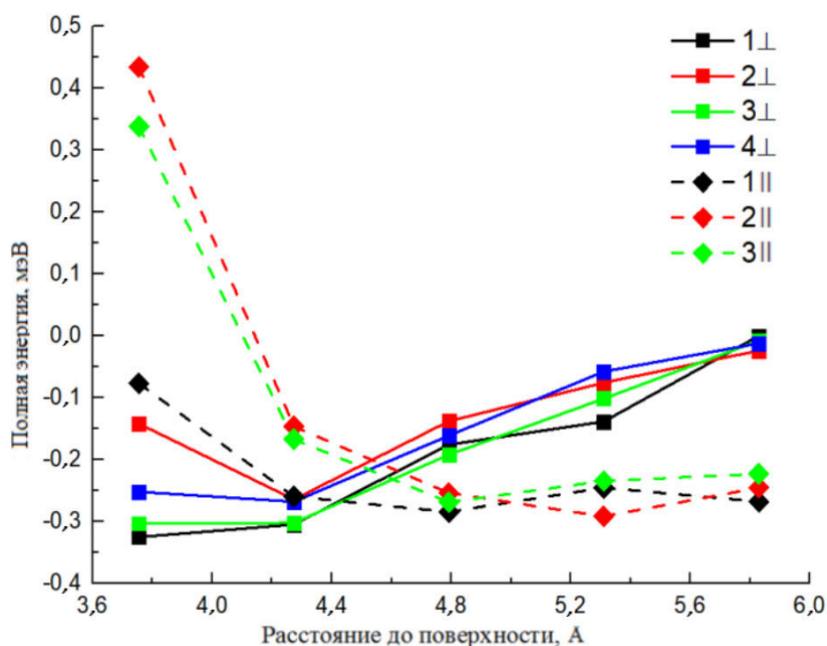


Рис. 3. Зависимость полной энергии системы поверхность–H<sub>2</sub> от расстояния между центром молекулы водорода и поверхностью циркония

Мы рассчитали энергию системы поверхность–H<sub>2</sub> в зависимости от расстояния между центром молекулы водорода и поверхностью циркония (рис. 3). Установлено, что, если молекулы водорода имеют одинаковую ориентацию относительно поверхности циркония, то зависимости полной энергии системы Zr–H<sub>2</sub> от расстояния между центром молекулы водорода и поверхностью циркония имеют одинаковую тенденцию. Из рис. 3 видно, что на расстояниях менее 4,5 Å независимо от типа междоузлия полная энергия системы поверхность–H<sub>2</sub> с молекулами водорода, ориентированными перпендикулярно поверхности циркония, меньше чем в случае с молекулами, ориентированными параллельно поверхности. На расстояниях более 4,5 Å энергетически наиболее выгодной является ориентация молекулы водорода параллельно поверхности циркония.

**Заключение.** В работе из первых принципов изучена энергетика взаимодействия молекулы водорода с поверхностью циркония (0001). Установлено, что на расстояниях менее 4,5 Å молекулам водорода энергетически наиболее выгодно ориентироваться перпендикулярно поверхности чистого циркония, а на расстояниях более 4,5 Å – параллельно поверхности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – pp.8619–8629.
2. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 25.04.2018)
3. Zhang P., Wang S., Zhao J., He C., Zhang P. First-principles study of H<sub>2</sub> adsorption and dissociation on Zr(0001) // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 418. – pp. 159–164.