

Школа _____ инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки _____ 14.03.02 Ядерные физика и технологии
 Отделение школы _____ отделение ядерно-топливного цикла

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород в зависимости от концентрации водорода

УДК 669.788:669.018.6

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А7Б	Северюхина Е. Д.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЯТЦ	Яковлева В. С.	Д.Т.Н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Л. А.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОСГН	Гасанов М. А.	Д.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Передерин Ю. В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Бычков П.Н.	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном (-ых) языке
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	способностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования
ОПК(У)-2	способностью понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, сознавать опасности и угрозы, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны
ОПК(У)-3	владением основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	способностью использовать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования, современные компьютерные технологии и информационные ресурсы в своей предметной области
ПК(У)-2	способностью проводить математическое моделирование процессов и объектов на базе стандартных пакетов автоматизированного проектирования и исследований
ПК(У)-3	готовностью к проведению физических экспериментов по заданной методике, составлению описания проводимых исследований и анализу результатов
ПК(У)-4	способностью использовать технические средства для измерения

	основных параметров объектов исследования, к подготовке данных для составления обзоров, отчетов и научных публикаций
ПК(У)-5	готовностью к составлению отчета по выполненному заданию, к участию во внедрении результатов исследований и разработок
ПК(У)-6	способностью использовать информационные технологии при разработке новых установок, материалов и приборов, к сбору и анализу исходных данных для проектирования приборов и установок
ПК(У)-7	способностью к расчету и проектированию деталей и узлов приборов и установок в соответствии с техническим заданием с использованием стандартных средств автоматизации проектирования
ПК(У)-8	готовностью к разработке проектной и рабочей технической документации, оформлению законченных проектно-конструкторских работ
ПК(У)-9	способностью к контролю соответствия разрабатываемых проектов и технической документации стандартам, техническим условиям, требованиям безопасности и другим нормативным документам
ПК(У)-10	готовностью к проведению предварительного технико-экономического обоснования проектных решений при разработке установок и приборов
ПК(У)-12	способностью к контролю за соблюдением технологической дисциплины и обслуживанию технологического оборудования
ПК(У)-13	способностью к организации метрологического обеспечения технологических процессов, к использованию типовых методов контроля качества выпускаемой продукции
ПК(У)-14	готовностью к эксплуатации современного физического оборудования и приборов, к освоению технологических процессов в ходе подготовки производства новых материалов, приборов, установок и систем
ПК(У)-15	способностью к монтажу, наладке, настройке, регулировке, испытанию и сдаче в эксплуатацию оборудования и программных средств
ПК(У)-17	способностью к оценке ядерной и радиационной безопасности, к оценке воздействия на окружающую среду, к контролю за соблюдением экологической безопасности, техники безопасности, норм и правил производственной санитарии, пожарной, радиационной и ядерной безопасности, норм охраны труда
ПК(У)-18	готовностью разрабатывать способы применения ядерно-энергетических, плазменных, лазерных, сверхвысокочастотных и мощных импульсных установок, электронных, нейтронных и протонных пучков, методов экспериментальной физики в решении технических, технологических и медицинских проблем
ПК(У)-20	способностью к составлению технической документации (графиков работ, инструкций, планов, смет, заявок на материалы, оборудование), а также установленной отчетности по утвержденным формам

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 _____ 14.03.02 Ядерные физика и технологии _____
 Отделение школы _____ отделение ядерно-топливного цикла _____

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Бычков П.Н.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
0А7Б	Северюхина Екатерина Дмитриевна

Тема работы:

Атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород в зависимости от концентрации водорода		
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 60%;">Утверждена приказом директора (дата, номер)</td> <td style="width: 40%; text-align: center;">29.01.2021, 29-47/с</td> </tr> </table>	Утверждена приказом директора (дата, номер)	29.01.2021, 29-47/с
Утверждена приказом директора (дата, номер)	29.01.2021, 29-47/с	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2021
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ul style="list-style-type: none"> – Обзор литературных источников. – Оптимизация решётки и релаксация положения атомов в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород. – Вычисление энергии связи водорода в палладии, серебре и соединении палладий-серебро. – Расчет распределения электронной плотности и переноса заряда по Бадеру в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород. – Вычисление плотностей электронных состояний в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород.

	<ul style="list-style-type: none"> - Анализ полученных результатов. - Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. - Социальная ответственность, заключение. - Заключение по работе.
Перечень графического материала	Презентация

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Передерин Ю. В.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Гасанов М. А.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	12.02.2021
---	------------

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЯТЦ	Яковлева В. С.	д.т.н.		
Доцент ОЭФ	Святкин Л. А.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А7Б	Северюхина Е. Д.		

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 _____ 14.03.02 Ядерные физика и технологии _____
 Уровень образования _____ бакалавриат _____
 Отделение школы _____ отделение ядерно-топливного цикла _____
 Период выполнения _____ весенний семестр 2020 /2021 учебного года _____

Форма представления работы:

бакалаврская работа

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	08.06.2021
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
12.02.2021	Обзор литературных источников по поведению водорода в палладии и системе палладий-серебро	10
26.02.2021	Изучение основных приближений и методов расчета	10
19.03.2021	Проведение оптимизации решётки и релаксации положений атомов в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород	5
26.03.2021	Вычисление энергии связи водорода в палладии, серебре и соединении палладий-серебро	5
23.04.2021	Расчет распределения электронной плотности в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород	10
07.05.2021	Вычисление плотностей электронных состояний в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород	10
21.05.2021	Анализ полученных результатов	10
25.05.2021	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2021	Социальная ответственность	15
25.05.2021	Заключение	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОЯТЦ	Яковлева В. С.	д.т.н.		

Консультант (при наличии)

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Л. А.	к.ф.-м.н.		

**СОГЛАСОВАНО:
Руководитель ООП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Бычков П.Н.	к.т.н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0А7Б	Северюхина Е. Д.

Школа	ИШЯТ	Отделение школы (НОЦ)	
Уровень образования	бакалавриат	Направление/специальность	14.03.02 Ядерные физика и технологии/Физика атомного ядра и частиц

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>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки 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>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i>
2. <i>Определение возможных альтернатив проведения научных исследований</i>	<i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i>
3. <i>Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ</i>
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Проведение оценки экономической эффективности исследования сплава палладий-серебро-водород</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
2. <i>Матрица SWOT</i>
3. <i>График проведения НИ</i>
4. <i>Определение бюджета НИ</i>
5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гасанов М. А.	Д.Э.Н.		27.02.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А7Б	Северюхина Е. Д.		27.02.2021

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0А7Б	Северюхина Екатерина Дмитриевна

Школа	ИЯШТ	Отделение (НОЦ)	ОЯТЦ
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	14.03.02 Ядерные физика и технологии/Физика атомного ядра и частиц

Тема ВКР:

Атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород в зависимости от концентрации водорода

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях. – ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1). – СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1). – СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, утв. приказом МЧС России от 09.12.2010 № 643). – ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. – ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения. – ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ Электробезопасность. – ГОСТ Р МЭК 61140-2000 Защита от поражения электрическим
--	---

	<p>током. Общие положения по безопасности, обеспечиваемой электрооборудованием и электроустановками в их взаимосвязи.</p> <ul style="list-style-type: none"> – СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. – СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – ГОСТ 32548-2013 Вентиляция зданий. Воздухораспределительные устройства. Общие технические условия. – СНиП 41-01-2003 Отопление, вентиляция и кондиционирование. – ГОСТ 12.1.029-80 Средства и методы защиты от шума. – ГОСТ 12.4.026-76* Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные и знаки безопасности. – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 О введении в действие санитарно-эпидемиологических правил и нормативов. – ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. – ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.
<p>2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Микроклимат – возможное отклонение в показателе микроклимата – Шум – возможное превышение уровня шума – Освещенность рабочей зоны – возможная отклонение от санитарных норм – Пожароопасность – возможное несоответствие нормам пожарной безопасности – Электробезопасность – возможное несоответствие нормам электробезопасности – Радиационная безопасность – возможное несоответствие нормам радиационной безопасности
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p>Данное исследование не наносит вреда окружающей среде, но может быть нанесен вред в процессе создания вычислительного оборудования</p>

4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> – Возникновение пожара – Удар электрическим током - Падение с высоты собственного роста – Падение с лестницы <p>Наиболее типичная ЧС: падение с высоты собственного роста</p>
--	---

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	22.04.2021
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Передерин Ю. В.	к.т.н.		22.04.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А7Б	Северюхина Е. Д.		22.04.2021

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 107 с., 24 рис., 28 табл., 58 источников.

Ключевые слова: палладий, серебро, водород, расчёты из первых принципов, плотность электронных состояний, перенос заряда.

Объектом исследования являются атомная и электронная структуры системы палладий-серебро-водород.

Цель работы – исследовать влияние концентрации водорода на атомную и электронную структуры соединения палладий-серебро при различных соотношениях атомов палладия и серебра.

В процессе исследования проводилась оптимизация решётки и релаксация положения атомов в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород. Рассчитывались энергия связи водорода в палладии, серебре и соединении палладий-серебро, было получено распределение электронной плотности и перенос заряда по Бадеру, а также плотность электронных состояний в системах палладий-серебро и палладий-серебро-водород.

В результате исследования было выявлено, что атому водорода энергетически наиболее выгодно находится в соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$. Установлено, что с ростом концентрации серебра x в палладии энергия связи водорода в соединении $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ уменьшается и при концентрациях серебра $x = 0,75$ принимает отрицательные значения. Показано, что перенос электронного заряда осуществляется преимущественно от атомов серебра к атомам водорода и в заметно меньшей степени к атомам палладия.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: моделирование проводилось с использованием гранецентрированной кубической расчетной ячейки, состоящей из четырёх атомов металла (палладия и/или серебра) с атомами водорода в октаэдрических междуузлиях.

Степень внедрения: результаты работы представлены на международной научной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» и на

международной Тулиновской конференции по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами.

Область применения: результаты исследований могут быть использованы для разработки диффузионных мембран из сплава палладий-серебро, применяемых для очистки водорода, в качестве первичной информации при интерпретации результатов экспериментальных исследований эксплуатационных свойств мембран.

Результаты исследований могут быть использованы для производства наиболее эффективных по эксплуатационным свойствам и с точки зрения экономической выгоды диффузионных мембран из сплава палладий-серебро.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в изучении особенностей взаимодействия водорода с палладием в присутствии серебра, что может быть использовано в дальнейшем для подбора композиции сплава палладия с серебром для изготовления диффузионных мембран с необходимыми эксплуатационными свойствами.

В будущем планируется провести исследование особенностей поведения водородной подсистемы при её возбуждении в палладии и соединении палладий-серебро.

Содержание

Введение	17
1 Поведение водорода в палладии и соединении палладий-серебро	19
1.1 Палладий и водород	19
1.2 Серебро и палладий	21
1.3 Взаимодействие водорода со сплавом палладий-серебро	24
1.3.1 Атомная структура	28
1.3.2 Энергия абсорбции водорода	28
1.3.3 Диффузия водорода	30
1.4 Взаимодействие водорода со сплавами палладия	35
2 Основные приближения и методы расчёта	38
2.1 Постановка задачи	38
2.2 Адиабатическое приближение	39
2.3 Одноэлектронное приближение: теория функционала электронной плотности	39
2.4 Зонное приближение	41
2.5 Метод псевдопотенциала	43
2.6 Процедура самосогласования	44
3 Взаимодействие водорода с системой палладий-серебро	47
3.1 Атомная структура	47
3.2 Распределение электронной плотности	50
3.3 Плотность электронных состояний	53
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	59
4.1 Потенциальные потребители результатов исследования	59
4.2 Анализ конкурентных технических решений	60

4.3	SWOT-анализ	62
4.4	Определение возможных альтернатив проведения научных исследований.....	66
4.5	Планирование научно-исследовательских работ	67
4.5.1	Структура работ в рамках научного исследования.....	67
4.5.2	Определение трудоёмкости выполнения работ	68
4.5.3	Разработка графика проведения научного исследования	69
4.6	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	74
4.6.1	Расчёт материальных затрат НТИ.....	74
4.6.2	Расчёт затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ 75	
4.6.3	Основная заработная плата исполнителей темы.....	75
4.6.4	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	77
4.6.5	Накладные расходы	78
4.6.6	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.	79
4.7	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	80
5	Социальная ответственность.....	83
5.1	Оценка вредных и опасных факторов.....	83
5.1.1	Микроклимат.....	84
5.1.2	Шум	86
5.1.3	Освещение.....	88
5.1.4	Электромагнитные поля	91
5.1.5	Пожаробезопасность.....	92
5.1.6	Электробезопасность	94

5.1.7	Радиационная безопасность	95
5.2	Аварийные ситуации	96
5.3	Выводы по главе	98
	Заключение.....	100
	Список используемых источников.....	102

Введение

Система палладий-водород на протяжении долгого времени привлекала внимание учёных не только из-за возможности технологического применения накопления и разделения водорода, но и из-за особого значения среди более простых гидридов металлов. Палладий представляет собой особый случай, так как он легко поглощает водород, хранит его при высокой объёмной плотности и обладает высоким коэффициентом диффузии водорода. При различных концентрациях водорода при комнатной температуре существуют две фазы PdH_x , такие как α -фаза (при $x < 0,1$) и β -фаза (при $x > 0,6$). Обе фазы обладают гранецентрированной решеткой и отличаются только постоянной решетки. Особый научный интерес представляет исследование сплава палладия с серебром, который находит широкое применение в качестве материала для диффузионных мембран. Чистый палладий непримечателен своим практическим применением, так как при насыщении водородом в палладии происходит структурный фазовый переход, который приводит к водородному охрупчиванию мембран при периодическом цикле загрузки и извлечения водорода. В сплаве палладия с серебром соответствующий фазовый переход и охрупчивание отсутствуют.

На сегодняшний день актуальной является задача получения сверхчистого водорода с помощью мембран из палладиевых сплавов. Применение мембран из чистого палладия ограничивается рабочим температурным диапазоном ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлением 2 МПа , а также фазовыми превращениями, которые приводят к разрушению палладиевых мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Для ликвидации таких последствий палладий сплавляют с металлами, водородопроницаемость которых выше, чем у палладия (например, с серебром). Для создания таких мембран необходимо знание об электронной и атомной структурах, физико-химических и металлических свойств сплава палладия с серебром в присутствии примеси водорода.

Целью работы является выявление влияния концентрации водорода на атомную и электронную структуры соединения палладий-серебро при различных соотношениях атомов палладия и серебра. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить современное состояние вопроса об атомной и электронной структурах соединений палладия с серебром и водородом.
2. Ознакомиться с теорией функционала электронной плотности и метода псевдопотенциала.
3. Провести оптимизацию значений параметров кристаллической решетки и релаксацию положений атомов в соединениях палладий-серебро и палладий-серебро-водород при различных соотношениях атомов палладия, серебра и водорода.
4. Рассчитать энергии связи серебра в палладии при различных соотношениях атомов палладия и серебра.
5. Рассчитать энергии связи водорода в соединении палладий-серебро в зависимости от концентрации серебра и водорода.
6. Вычислить плотность электронных состояний, распределение валентной электронной плотности и перенос заряда по Бадеру в соединениях палладий-серебро и палладий-серебро-водород при различных соотношениях атомов палладия, серебра и водорода.
7. Провести анализ результатов и выявить особенности изменения атомной и электронной структур соединения палладий-серебро в зависимости от концентрации водорода.

1 Поведение водорода в палладии и соединении палладий-серебро

1.1 Палладий и водород

Палладий является одним из металлов, способных накапливать водород, тем самым представляет интерес для изучения в связи развития водородной экономики в поисках новых возобновляемых источников энергии. Нахождение водорода в металле может вызвать отрицательные эффекты, такие как охрупчивание, «распухание», блистеринг, флекинг и т.д. Однако некоторые из этих процессов могут регулироваться с помощью контроля диффузии водорода. Следовательно, изучение взаимодействия водорода с палладием, а также процесса диффузии водорода является актуальной темой на сегодняшний день. Что касается механических свойств палладия, то они могут изменяться из-за внедрения водорода, так как наблюдается локальная деформация решетки. В работе [1] оценивалась взаимосвязь механических свойств и концентрации внедренных атомов водорода, полагаясь на термодинамические характеристики и концентрационную зависимость постоянной решетки соединения Pd-H.

Объединившись с водородом, палладий может находиться либо в α -фазе, либо в β -фазе в зависимости от концентрации водорода. Низкая концентрация водорода (до 0,03) в решетке палладия соответствует α -фазе, а высокая концентрация (выше 0,60) соответственно β -фазе (структура похожа на структуру NaCl). Фазовый переход происходит при концентрации водорода 0,60, следовательно, при концентрациях водорода от 0,03 до 0,60 в палладии можно обнаружить обе фазы.

При растворении водорода в палладии происходит искажение решетки металла, так как водород занимает междоузельные положения и расширяет решетку. Стоит отметить, что в нерелаксированной решетке октаэдрическое междоузлие энергетически более выгодно водороду по сравнению с тетраэдрическим.

Было обнаружено, что при увеличении концентрации водорода модули Юнга и сдвига уменьшаются, причём при малых плотностях водорода модуль

Юнга уменьшается линейно. При высоких концентрациях водорода отмечается увеличение динамического модуля Юнга в соединении Pd-H до 8 % из-за значительных эффектов взаимного влияния между внедренными атомами [2].

Технология изготовления мембран из палладиевых сплавов широко используется при очистке и разделении водорода в различных видах промышленности [3]: химическая, полупроводниковая, фотоэлектрическая. Несколько компаний в настоящее время занимаются поставками «очистителей» водорода на основе палладиевых мембран с различными мощностями по производству водорода и степенями очистки [4]. «Очистители» водорода на основе мембран из сплава палладий-медь используются при выработке водорода для резервных систем питания [3], а также для транспортабельной водородной заправочной станции с использованием протонообменной мембраны в электролизной установке [3]. Многоканальный «очиститель» водорода был установлен и запущен на водородной заправочной станции, которая примыкает к промышленному водородному трубопроводу в Калифорнии [5].

Вдобавок к этому мембраны на основе палладиевых сплавов применяются в мембранных реакторах для изучения парового риформинга метанола [6], а также парового риформинга углеводородного топлива [7]. Основное преимущество использования палладиевых мембран для изучения процессов парового риформинга заключается в том, что выработанный водород напрямую удаляется из активной зоны в сверхчистом состоянии. Более того, более высокая выработка может быть достигнута при более низких температурах риформинга, когда удаление водорода сдвигает термодинамическое равновесие [7]. Теоретические расчёты показывают, что удовлетворительная конверсия метана достигается при 550 °С, если 80 % водорода удаляется [8]. Также, мембрана для риформинга является более простой, компактной и эффективной системой, чем традиционная система парового риформинга метана, потому что реакция парового риформинга и

процесс разделения водорода происходят одновременно в реакторе. Дополнительные этапы очистки не требуются.

1.2 Серебро и палладий

Согласно статье [9], гетероструктуры, выполненные из чередующихся слоёв палладия и серебра, экспериментально изучались последние несколько лет с помощью рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и других способов. При комнатной температуре палладий и серебро растут друг на друге слой за слоем, однако их свойства противоречивы. В работе [10] наблюдалось, что слои обоих металлов растут друг на друге с разными значениями постоянной решётки. Что касается толстых многослойных структур палладия и серебра, то о них известно многое – эпитаксиальный рост металлов друг на друге, диффузия металлов и самообразование сплава. Система палладий-серебро похожа на идеальную суперрешётку с идеально выстроенными слоями, если рост происходит при комнатной температуре. Однако, до сих пор мало что известно о механизме роста и электронной структуре таких суперрешёток.

В статье [9] приведен график плотности состояний систем палладий-серебро. В эксперименте получены значения плотности занимаемых электроном состояний для суперрешеток, в которых слой соединения Ag_3Pd_3 находился на слое Ag_3 или Pd_3 . На рис. 1,а показаны валентные зоны соответствующих соединений. На рис. 1,б представлены вычисленные плотности состояний для соединений $\text{Pd}_3\text{Ag}_3\text{Pd}_3$, $\text{Ag}_3\text{Pd}_3\text{Ag}_3$ и для чистого серебра.

Три низкоэнергетических пика серебра представлены на спектре в виде пунктирных линий (рис. 1,а). Плотность состояний остаётся гораздо меньше для структур, размещенных на слое серебра. Плотность состояний соединений, размещенных на слое палладия, имеет плато (из-за *d*-оболочки палладия) между *d*-оболочкой серебра и энергией Ферми. Для систем, размещенных на слое серебра, плотность состояний вблизи уровня Ферми мало из-за *s*-оболочки

серебра, в то время как для соединений, размещенных на слое палладия плотность состояний значительно выше (из-за *d*-оболочки палладия).

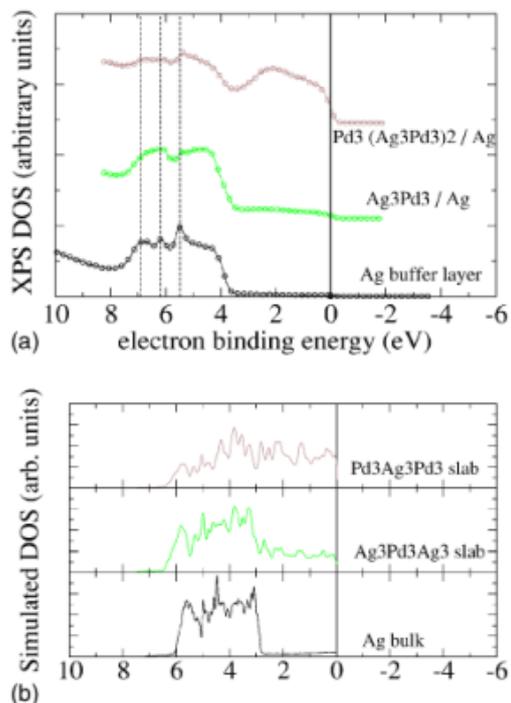


Рисунок 1 – Экспериментальные (а) и теоретические (б) плотности электронных состояний (эВ) слоя Ag_3Pd_3 на слое серебра, а также чистого серебра

Свойства металлов при взаимодействии с водородом являются исключительно важными для множества процессов, например, для гетерогенного катализа, для очистки водорода с помощью мембран, а также для накопления водорода в гидридах металлов [11,12,13,14]. Недавно было обнаружено, что чистые металлы не способны удовлетворять всем этим процессам, а изучение сплавов и водорода на протяжении долгого времени было частью химии поверхности и физики конденсированного состояния вещества.

Что касается сплавов палладия, наиболее изученным на данный момент является сплав палладия с серебром. В то время как палладий при комнатной температуре быстро поглощает большое количество водорода, водород практически не растворим в серебре. Несмотря на это, растворимость водорода

больше в некоторых сплавах палладий-серебро, чем в чистом палладии (при условиях накопления водорода: давление – 1 атм, температура – выше 400 К). Наибольшая растворимость водорода наблюдается в сплавах при концентрациях серебра 20 – 40 %. В таких сплавах по сравнению с чистым палладием улучшена поглощаемость водорода (наиболее благоприятная концентрация серебра – 25 %), а также механические свойства (не происходит охрупчивание, так как критическая температура ниже той температуры, при которой сосуществуют две фазы – α и α'). Следовательно, сплавы палладий-серебро наилучшим образом подходят для производства диффузионных мембран.

В работе [15] были рассчитаны энергия когезии и модуль объёмного расширения металлов и сплавов с помощью уравнения состояния Мурнагана (уравнение, описывающее взаимосвязь между объёмом и давлением, которому подвергается вещество). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Постоянная решётки, модуль объёмного расширения и энергия когезии пяти металлов и сплавов $Pd_{4-n}Ag_n$, рассчитанные с помощью BP-GGA (Becke-Perdew Generalized Gradient Approximation), в сравнении с экспериментальными данными

Металл		Pd	$Pd_{0,75}Ag_{0,25}$	$Pd_{0,5}Ag_{0,5}$	$Pd_{0,25}Ag_{0,75}$	Ag
a [Å]	расчёт	3,950	3,997	4,045	4,101	4,156
	эксп. ^[16]	3,883	3,926	3,970	4,019	4,077
B_0 [10^{11} Н/м ²]	расчёт	1,665	1,394	1,160	1,031	0,943
	эксп. ^[17]	1,808	-	-	-	1,007
$E_{\text{ког}}$ [эВ/атом]	расчёт	3,61	3,33	3,04	2,75	2,38
	эксп. ^[18]	3,89	3,6	3,37	3,16	2,95

Как видно из таблицы 1, модуль объёмной упругости меньше на 6 – 8 %, но качественно соответствует экспериментальным значениям. Энергия когезии также ниже на 8 % для палладия и почти на 20 % для серебра. Такие значения находятся в соответствии с ранними расчётами [19,20], а большое отклонение

для серебра объясняется ошибкой *VP*-функционала. Это также сказывается на качественно неверном поведении энергии когезии как функции от концентрации серебра; энтальпия смешения (разница между энергией когезии сплава и энергией когезии составляющих сплав элементов) соединения $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ является положительной величиной (45 мэВ), в то время как соответствующее экспериментальное значение отрицательно (-52 мэВ) [21].

1.3 Взаимодействие водорода со сплавом палладий-серебро

Необходимо понимать неоднозначный характер поведения сплавов палладий-серебро, когда в решётке находится водород. Заселение *4d*-орбитали палладия, как известно, увеличивается после сплавления с серебром. В работе [22] продемонстрировано, что местоположение атома водорода в различных междоузлиях решетки влияет на электронную структуру соединения палладия с серебром. Если ограничиться рассмотрением только ближайших «соседей» атома водорода, то получится описать большую часть присутствующих в сплаве мест поглощений (*absorption sites*) с помощью пяти периодических решёток. Гранецентрированная кубическая решётка имеет октаэдрические (координационное число для них равно 6) и тетраэдрические (координационное число для них равно 4) междоузлия. На рис. 2 представлен график зависимости энергии поглощения атома водорода в различных междоузлиях расчетной ячейке от концентрации серебра. Энергия поглощения была рассчитана следующим образом:

$$E_{abs} = E_f(MH_x) - E_f(M) - xE_f(H) - \frac{x}{2}E_f(H_2), \quad (1)$$

где E_f – энергия образования рассмотренных систем. Все энергии были рассчитаны при нулевой температуре.

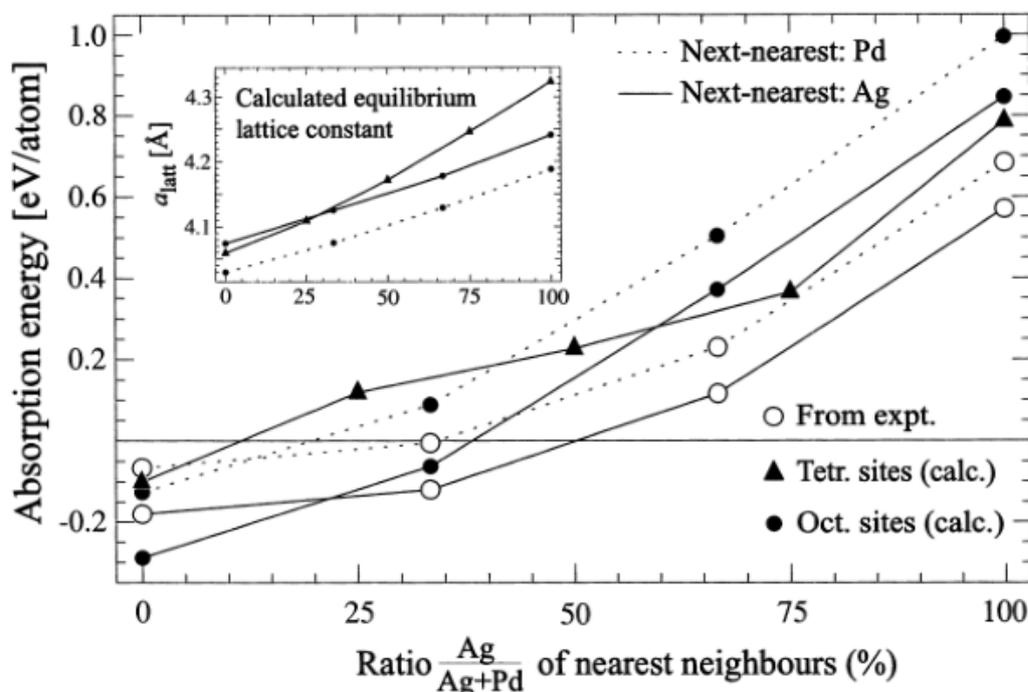


Рисунок 2 – Энергия поглощения атома водорода в ячейке из четырёх атомов металла как функция концентрации атомов серебра (закрашенные кружки – для октаэдрических междоузлий, незакрашенные кружки – результаты, полученные с помощью аппроксимации экспериментальных значений, треугольники – для тетраэдрических междоузлий; внутренний график показывает равновесные параметры кристаллической решётки)

Согласно результатам расчётов в работе [22], октаэдрические междоузлия являются энергетически более предпочтительными, когда почти все ближайшие к атому водорода атомы – это атомы палладия, в то время как тетраэдрические междоузлия предпочтительны в том случае, когда вокруг доминирует число атомов серебра (тетраэдрическое междоузлие на 6 мэВ более стабильно, чем октаэдрическое для соединения $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ и на 60 мэВ более стабильное, чем в чистом серебре). Известно, что в чистом палладии водород предпочитает занимать октаэдрические междоузлия [23], но что касается серебра или сплавов палладий-серебро – пока что вопрос остается открытым.

Внутренний график на рис. 2 показывает, что заселение тетраэдрических междоузлий приводит к большому расширению решётки. Такое расширения

кажется экстремально большим для сплавов, обильно населенных серебром. Следует ожидать, что вместо гомогенного расширения (как в приведенных расчётах) локальное расширение должно появляться возле атома водорода, а расстояние между водородом и серебром должно быть больше, чем расстояние между водородом и палладием. Это бы понизило среднее значение постоянной решётки и поглощенный водород был бы более стабилен. Также в работе [22] не учитывались энергии нулевых колебаний атомов водорода, что, однако было бы очень важным для изучения стабильности междоузлий. Точного заключения касательно наиболее стабильных междоузлий в сплавах, обильно населенных серебром, пока что нет.

На рис. 2 изображены две кривые энергии поглощения водорода в октаэдрических междоузлиях. Из-за симметрии три из четырёх атомов в ячейке вносят свой вклад в шесть ближайших атомов водорода, а последний соответствует ближайшему атому «соседу». Это означает, что две разные решётки могут давать одинаковое соотношение атомов серебра к своим «соседям»: одна с ближайшим атомом серебра, а другая – с атомами палладия. Как видно из рисунка, наиболее стабильными являются междоузлия, окруженные атомами серебра (именно у таких междоузлий наибольшее значение равновесного параметра решётки). Например, октаэдрическое междоузлие, вокруг которого только атомы палладия, более стабильно в соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$, чем в Pd.

Также был построен график зависимости энергии поглощения от концентрации водорода (рис. 3, изображены только наиболее стабильные конфигурации каждого гидрида).

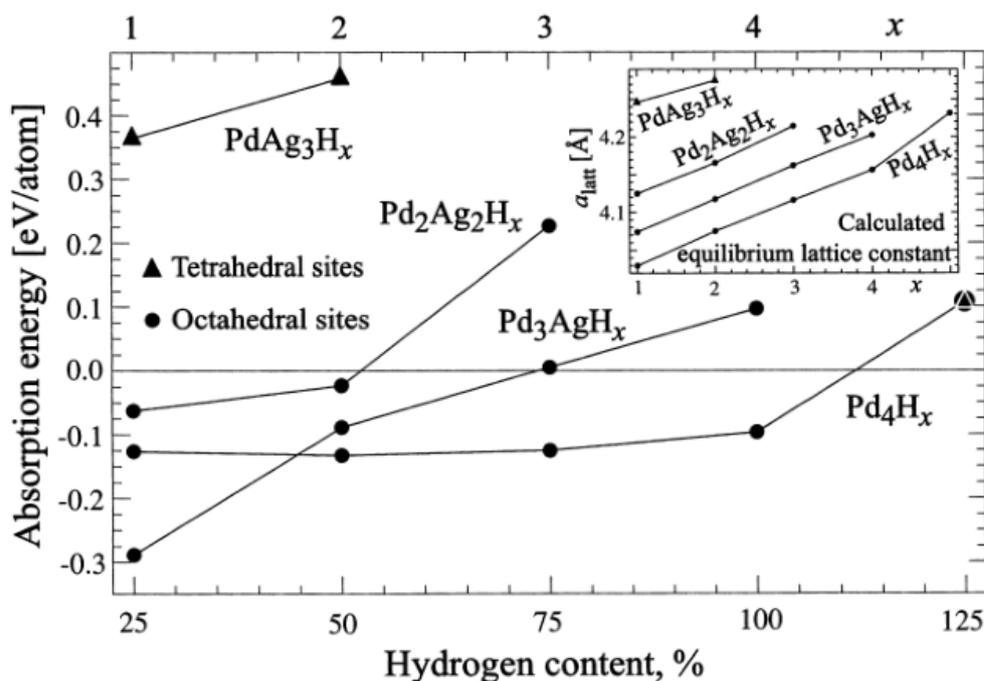


Рисунок 3 – Энергия поглощения водорода в ячейке, состоящей из четырёх атомов металла, как функция от числа поглощенных атомов водорода в соединении палладий-серебро (внутренний график отображает равновесные параметры решётки для различных гидридов как функцию от концентрации водорода)

Из графика видно, что соединение Pd₃AgH является наиболее устойчивым (концентрация водорода составляет 25 %), при остальных рассмотренных концентрациях водорода наиболее устойчивыми соединениями являются Pd₄H_x. Это согласуется с экспериментальными результатами, полученными при умеренной температуре и высоком давлении, а также при высоком содержании водорода – растворимость водорода в сплавах уменьшается с увеличением концентрации серебра [24]. Такое поведение объясняется с помощью электронного эффекта: при увеличении концентрации серебра незаполненные зоны 4*d*-состояний заполняются, и растворимость водорода с увеличением 5*s*-зоны уменьшается.

1.3.1 Атомная структура

Рассчитанные значения постоянной решётки соединений $Pd_{1-x}Ag_x$ и PdH_x как функции от x представлены на рис. 4.

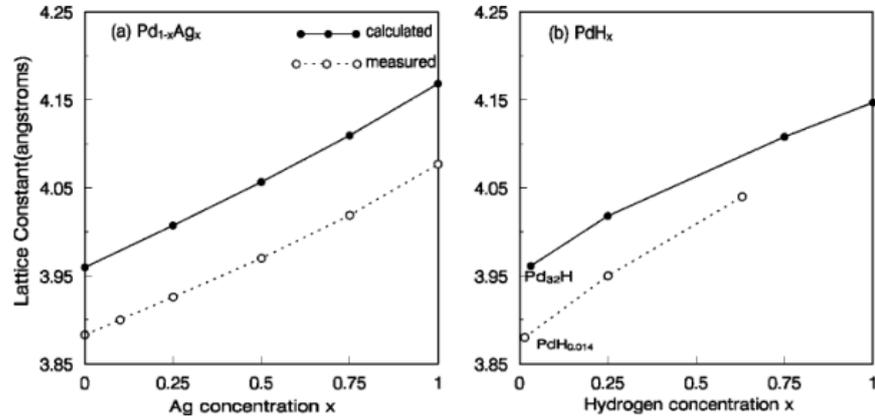


Рисунок 4 – Рассчитанные (закрашенные кружки) и измеренные (незакрашенные кружки) значения постоянной решетки для соединений (a) $Pd_{1-x}Ag_x$ и (b) PdH_x

Вычисленные в работе [25] значения параметров решётки $3,96 \text{ \AA}$ для палладия и $4,17 \text{ \AA}$ для серебра согласуются с экспериментально полученными значениями $3,89 \text{ \AA}$ и $4,08 \text{ \AA}$, соответственно. Из графиков видно, что постоянная решётки увеличивается с увеличением концентрации водорода.

1.3.2 Энергия абсорбции водорода

Энергия абсорбции водорода в соединениях PdH_x и $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$ рассчитывает по формуле:

$$E_{abs} = E_{rl}(Pd_{1-x}Ag_x) + \frac{1}{2}E_{(H_2)} - E_{rl}(Pd_{1-x}Ag_xH) - E_{zp1}(H) + E_{zp2}(H), \quad (2)$$

где E_{rl} – энергия неподвижной решётки,

$E_{(H_2)}$ – полная энергия молекулы водорода ($E_{(H_2)} = -6,8037 \text{ эВ}$),

E_{zp1} – энергия нулевых колебаний водорода в октаэдрическом междуузлии,

E_{zp2} – энергия нулевых колебаний водорода в молекуле H_2 ($E_{zp2} = 134,7 \text{ мЭВ}$ на атом водорода).

Вычисленные энергии абсорбции на атом водорода в соединениях PdH_x и $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_{0,25}$ как функция от x представлены на рис. 5. Для водорода в соединении PdH_x вычисленная энергия абсорбции водорода составила 0,1 эВ в Pd_{32}H , что согласуется со значением 0,1 эВ полученным экспериментально значением [26].

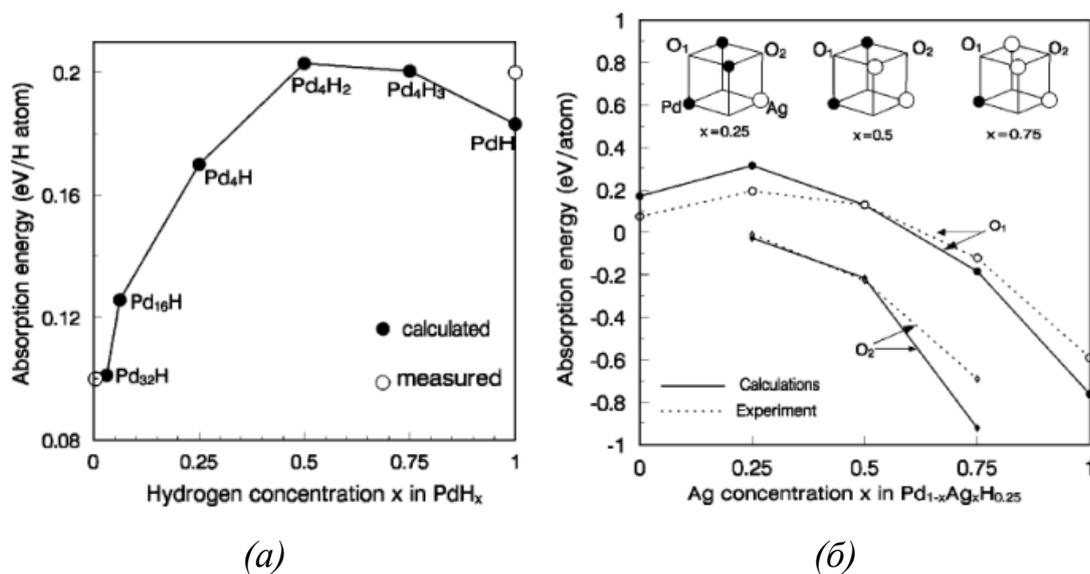


Рисунок 5 – Вычисленные (закрашенные кружки) и измеренные (незакрашенные кружки) значения энергии абсорбции водорода в соединениях (а) PdH_x и (б) $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_{0,25}$ как функция от x ($x = 0, 0,03125, 0,0625, 0,25, 0,5, 0,75$ и 1)

Из рис. 5,а видно, что энергия абсорбции возрастает с увеличением концентрации водорода. Максимальная энергия достигается при $x = 0,5$. Наличие максимума непонятно, это может быть связано с электронным или геометрическим эффектом. Согласно рис. 5,б, кривая экспериментальных результатов согласуется с кривой вычисленных значений. При $x = 0,25$ вычисленная энергия водорода в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$ составляет 0,32 эВ (водород в O1-междоузлии), что превышает энергию водорода в $\text{PdH}_{0,25}$ (0,17 эВ). Это означает, что растворимость водорода в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$ значительно выше, чем в $\text{PdH}_{0,25}$.

Таблица 2. Вычисленные значения постоянной решётки соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$ ($x = 0,25, 0,5$ и $0,75$)

	O1-междоузлие водорода		O2-междоузлие водорода	
	$a_x (a_y), \text{Å}$	$a_z, \text{Å}$	$a_x (a_y), \text{Å}$	$a_z, \text{Å}$
$Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$	4,063	4,063	3,986	4,227
$Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,25}$	4,037	4,260	4,470	3,535
$Pd_{0,25}Ag_{0,75}H_{0,25}$	4,468	3,657	4,173	4,173

Значение постоянной решётки соединения $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25}$ (4,06 Å) слегка больше, чем у соединения $PdH_{0,25}$ (4,02 Å). Возможно, большее значение решётки говорит о том, что октаэдрическое междоузлие наиболее удобно для водорода. Сравним, например, $AgH_{0,25}$ и $Pd_{0,75}Ag_{0,75}H_{0,25}$ (водород в O2-междоузлии). Постоянная решётки $AgH_{0,25}$ больше, чем у $Pd_{0,75}Ag_{0,75}H_{0,25}$. Таким образом, энергия водорода в $AgH_{0,25}$ больше, чем в $Pd_{0,75}Ag_{0,75}H_{0,25}$. Это правило также подтверждается теоретически авторами статьи [18], которые заключили, что наиболее стабильными междоузлиями являются те, рядом с которыми находится серебро. При значении x больше 0,5 энергия значительно уменьшается при возрастании концентрации серебра. При нахождении водорода в чистом серебре энергия в -0,75 эВ говорит о том, что структура максимально нестабильна.

1.3.3 Диффузия водорода

Согласно энергии абсорбции водорода в сплаве палладий-серебро в зонах, обильно населённых серебром, наблюдается максимально низкая растворимость водорода (например, $Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,25}$, $Pd_{0,25}Ag_{0,75}H_{0,25}$ и $Ag_{0,75}H_{0,25}$). Это говорит о том, что при диффузии водород избегает зоны, населённые серебром. Полагается, что диффузия водорода происходит по двум разным траекториям. Первая, так называемая, прямая диффузионная траектория, где водород прямо диффундирует из одного октаэдрического междоузлия в другое. Вторая является непрямой траекторией, когда водород диффундирует из

октаэдрического междоузлия в тетраэдрическое. Энергетические профили диффузии водорода для обеих траекторий представлены на рис. 6 и 7.

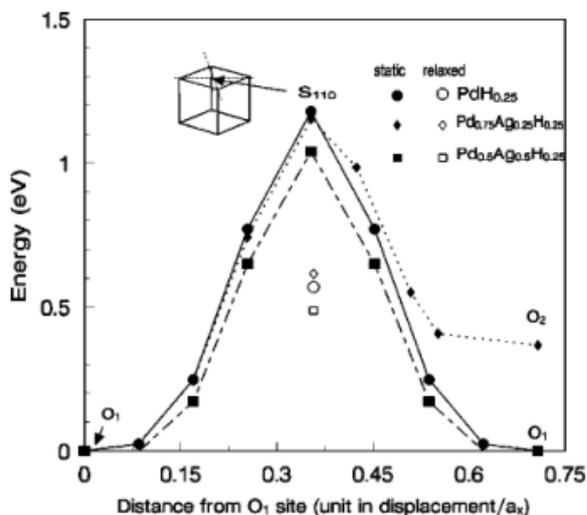


Рисунок 6 – Профили диффузионных барьеров водорода по прямой траектории в PdH_{0,25}, Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25} и Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,25} (полная энергия водорода в соответствующем O₁-междоузлии принята равной нулю)

Рис. 7 представляет предпочтительные диффузионные скачки для атома водорода. В соединении PdH_{0,25} значения диффузионных барьеров с релаксацией тяжелых атомов и без неё составили 129 и 284 мэВ, соответственно. В соединении Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_{0,25} (рис. 5,b) имеется два разных переходных состояния, обозначенных как S¹₁₁₀ и S²₁₁₀. Барьер в 591 мэВ при S²₁₁₀ значительно больше, чем в 319 мэВ при S¹₁₁₀. Это говорит о том, что диффузия водорода в зонах, обильно населенных серебром, затруднена высоким барьером (O₂-междоузлие, окруженное двумя атомами серебра и четырьмя атомами палладия). Также видно, что локальный минимум между S¹₁₁₀ и S²₁₁₀ довольно узкий по сравнению с относительно глубоким минимумом в PdH_{0,25} (возле тетраэдрического междоузлия).

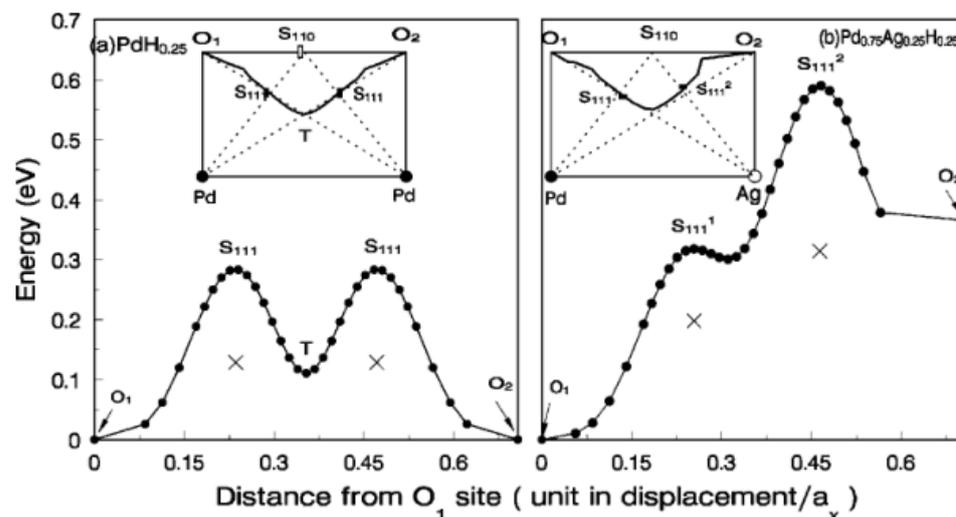


Рисунок 7 – Профили диффузионных барьеров водорода по непрямой траектории в $\text{PdH}_{0.25}$ и $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{H}_{0.25}$ (закрашенные кружки представляют результаты с релаксацией тяжелых атомов, крестики – без релаксации)

При диффузии изотопов водорода в чистом палладии наблюдается изотопический эффект (ИЭ): коэффициент диффузии дейтерия больше, чем водорода, который, в свою очередь, больше, чем у трития. ИЭ между водородом и дейтерием (более тяжелый изотоп диффундирует быстрее) проявляется как обратный ИЭ. До сих пор не понятно, почему так происходит. Очевидно, что классическая теория не способна объяснить этот эффект и предсказывает следующий порядок констант диффузии: $D_{\text{H}} > D_{\text{D}} > D_{\text{T}}$. Видман [27] объясняет обратный ИЭ с помощью квантовой механики. Лейтер указывает, что квантовая теория не может объяснить тот факт, что диффузия трития происходит медленнее, чем у водорода и дейтерия. В качестве решения этого вопроса Сикингом [28] был предложен механизм «квантовой утечки», который предполагает, что водород и дейтерий туннелируют, находясь в возбужденном состоянии, а туннелирование трития происходит при наивысшей энергии состояния. Таким образом, он установил следующую последовательность: $E_{\text{T}} > E_{\text{D}} > E_{\text{H}}$. Хотя умозаключения выглядят вполне логично, никакими теоретическими доказательствами они не подтверждены. Коэффициенты диффузии при туннелировании представлены на рис. 8.

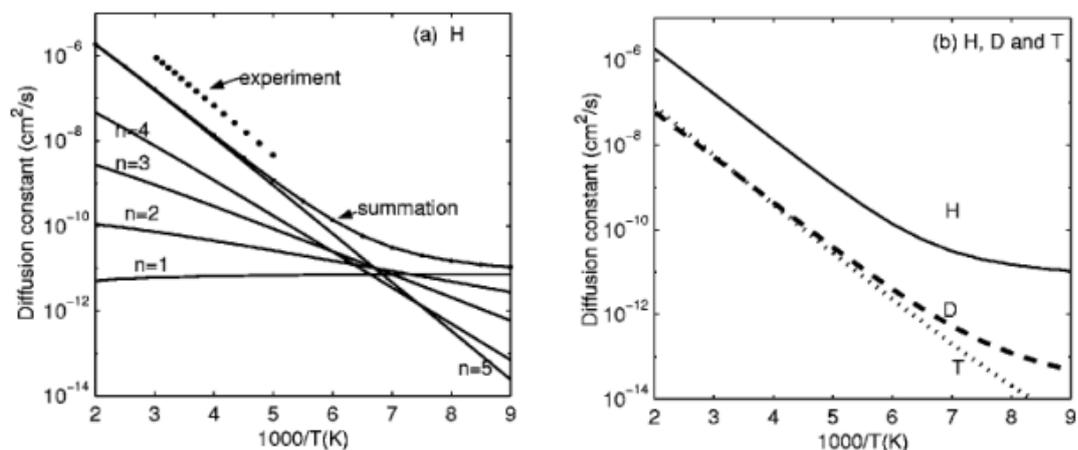


Рисунок 8 – Температурная зависимость коэффициентов диффузии при туннелировании изотопов водорода в $\text{PdH}_{0,25}$

При низких температурах коэффициенты диффузии преимущественно подвержены туннельному эффекту в основном состоянии. Заселение более высоких возбужденных состояний снижено при низких температурах. При увеличении температуры более высокие возбужденные состояния становятся заселёнными за счёт тепловой энергии.

В статье [29] приводятся результаты измерений дальнедействующих коэффициентов диффузии D водорода в сплаве палладий-серебро, которые были получены методом ядерного магнитного резонанса с помощью градиента импульсного поля. Температурная зависимость коэффициента диффузии изображена на рис. 9.

В исследуемом температурном диапазоне растворимость водорода в соединении $\text{Pd}_{0,7}\text{Ag}_{0,3}\text{H}_{0,005}$ меньше, чем в соединении $\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{H}_{0,015}$. Похожее уменьшение коэффициента диффузии с увеличением концентрации серебра наблюдалось при изучении α -фазы сплавов палладий-серебро [30]. Однако, при малых концентрациях серебра ($x = 0,1$) коэффициенты диффузии водорода похожи на коэффициенты диффузии в чистом палладии. Это подтверждает пунктирная линия на графике, соответствующая зависимости $D(T)$ для водорода в соединении $\alpha\text{-PdH}_y$. Также было получено, что при концентрации серебра до 20 ат. % коэффициент диффузии водорода практически неизменный,

что говорит о том, что диффузия водорода протекает в основном в местах, обильно населенных палладием [31].

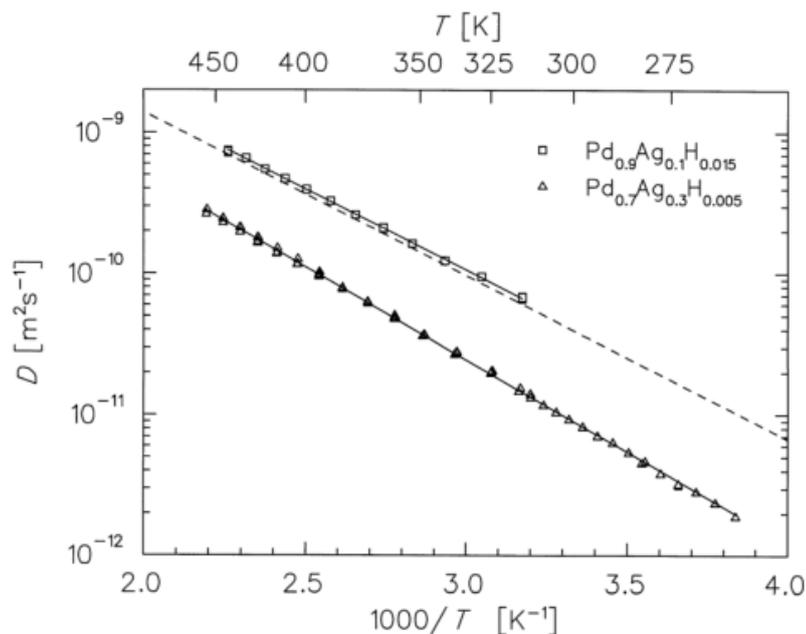


Рисунок 9 – График Аррениуса для диффузии водорода в соединениях Pd_{0,9}Ag_{0,1}H_{0,015} и Pd_{0,7}Ag_{0,3}H_{0,005} (пунктирная линия соответствует коэффициенту диффузии в чистом палладии)

Во всём температурном диапазоне коэффициент диффузии D обоих соединений подчиняется закону Аррениуса:

$$D = D_0 * \exp(-E_a/k_B T) \quad (3)$$

Любопытным является тот факт, что энергия активации Pd_{0,9}Ag_{0,1}H_{0,015} очень близка к $E_a = 228$ мэВ, полученной для соединения α' -PdH_{0,7}. Тот факт, что диффузия водорода в соединении Pd_{0,9}Ag_{0,1}H_{0,015} возникает преимущественно из-за «прыжков» между октаэдрическими междоузлиями, объясняет, почему энергия активации при далекодействующей диффузии ($E_a = 230$ мэВ) очень близка к энергии $E_{a,1}$ данной системы.

Дискретные частоты «прыжков» с разными энергиями активации связаны с «прыжками» между октаэдрическими междоузлиями, которые окружены разными атомными концентрациями палладия и серебра. Как следствие, чем больше на один октаэдр атомов палладия замещено на серебро, тем выше энергии активации.

1.4 Взаимодействие водорода со сплавами палладия

Работа [32] посвящена влиянию электронной структуры на поглощение водорода в соединениях палладия с другими металлами. Основная цель статьи заключается в понимании того факта, что максимальное поглощение водорода происходит в соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$. На рис. 10,а представлен график зависимости энергии абсорбции водорода в палладии и серебре от постоянной решётки.

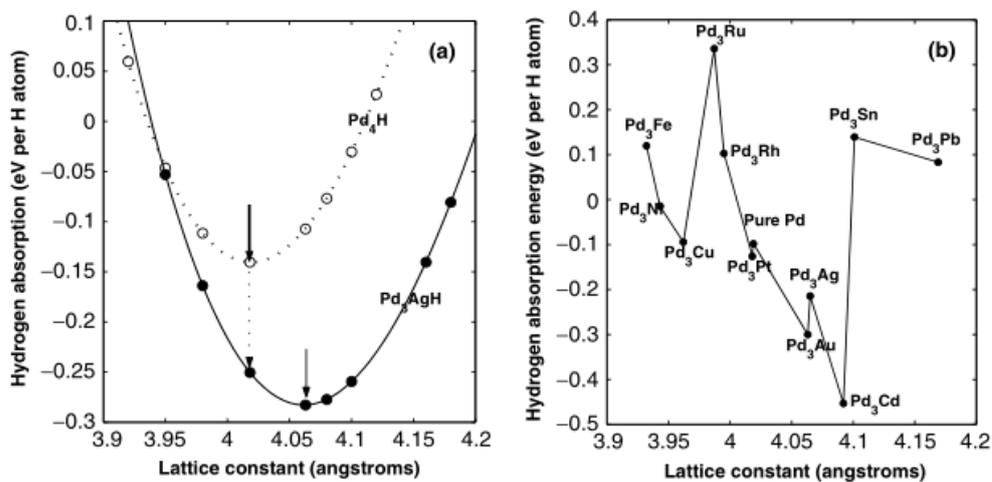


Рисунок 10 – а) Энергия абсорбции водорода в Pd и $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ в зависимости от постоянной решётки, б) энергия абсорбции водорода в зависимости от постоянной решётки соединений $\text{Pd}_3\text{MН}$

Видно, что энергетические профили вблизи положения равновесия плоские. На рис. 10,а показано, что даже если энергия абсорбции водорода в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ увеличивается при уменьшении постоянной решётки, ее величина остаётся меньше, чем энергия абсорбции водорода в чистом палладии. На рис. 10,б представлена энергия абсорбции водорода как функция от постоянной решётки (постоянная решётки соответствует отрелаксированной решётке соединений палладия с другими металлами (M)). В работе [32] сделан вывод об отсутствии очевидной связи между энергией абсорбции и постоянной решетки соединения. Например, можно видеть, что постоянная решётки $\text{Pd}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}$

наибольшая среди остальных сплавов, в то время как соответствующий гидрид совсем нестабилен.

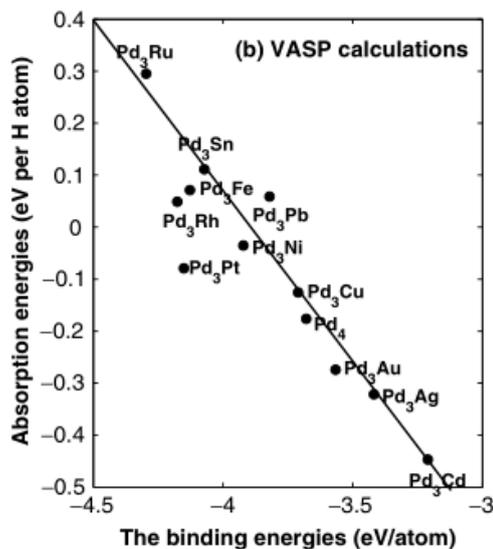


Рисунок 11 – Зависимость между энергией абсорбции водорода и энергией связи соединений Pd₃M

На рис. 11 видно, что энергия абсорбции уменьшается почти линейно с увеличением энергии связи примесных металлов с палладием. Это подтверждение, так называемой, обратной стабильности, которая говорит о том, что чем стабильнее второй компонент сплава, тем менее стабилен гидрид [33]. Это объясняется в терминах разрывания связи металл-металл: у более стабильного металла сложнее заменить несколько его связей связью металл-водород. Более сильная связь между атомами металла препятствует атому водорода найти себе парный электрон, который может участвовать в присоединении водорода к решётке.

Также известно, что энергия связи связана с расположением валентной зоны относительно уровня Ферми, то есть чем больше энергия связи второго компонента, тем меньше валентная зона. Когда валентная зона второго компонента меньше, расположение *s*-оболочки водорода в гидриде смещается ниже из-за взаимодействия между электронами водорода и валентной зоны. Так как энергия связи связана с энергией абсорбции, следует ожидать, что энергия абсорбции связана с расположением *s*-оболочки водорода. Количественно

подтвердить это утверждение можно с помощью определения энергии полузаполненной оболочки водорода в сплавах $\text{Pd}_{0,75}\text{M}_{0,25}$ по формуле:

$$\Delta E_H = E_F - E_{H_{0,5}}, \quad (4)$$

где E_F – энергия Ферми, $E_{H_{0,5}}$ – энергия, при которой плотность s состояний атома водорода в сплавах $\text{Pd}_{0,75}\text{M}_{0,25}\text{H}$ равна 0,5 электрон (рис. 9).

На рис. 12 показано, что энергия абсорбции водорода уменьшается с увеличением ΔE_H . Это означает, что гидриды становятся более стабильными, когда s -состояния атома водорода смещаются ближе к уровню Ферми.

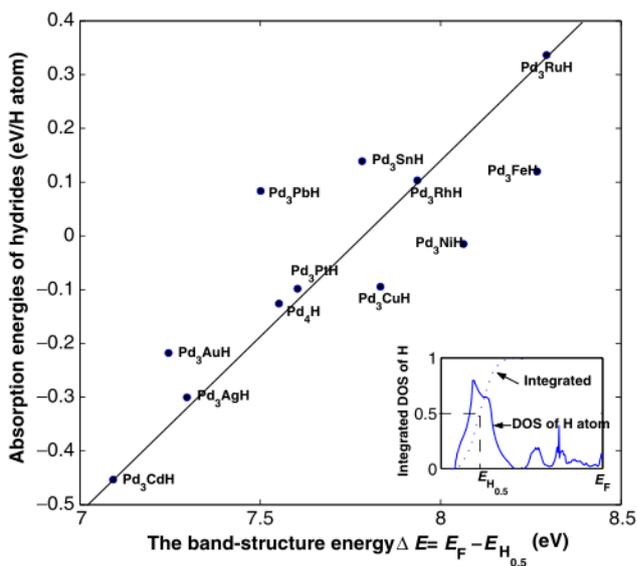


Рисунок 12 – Зависимость между энергиями абсорбции водорода в Pd_3M и энергией оболочки водорода в Pd_3MH

2 Основные приближения и методы расчёта

2.1 Постановка задачи

Любое твердое тело состоит из огромного числа частиц, которые взаимодействуют между собой. В связи с этим, выполнить расчет энергетических уровней и волновых функций можно, используя некоторые упрощения.

Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (5)$$

где \hbar – постоянная Дирака,

m – масса частица,

∇ – оператор Лапласа,

Ψ – волновая функций,

U – потенциальная энергия частицы,

E – полная энергия частицы.

Тогда уравнение (5) можно переписать в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (6)$$

где \hat{H} – полный гамильтониан.

Внутри кристалла электроны взаимодействуют с ядрами, поэтому полный гамильтониан распишется следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} + \hat{V}_{LL}, \quad (7)$$

где $\hat{T}_e, \hat{T}_L, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{eL}, \hat{V}_{LL}$ – операторы кинетической энергии электронов и атомных ядер, взаимодействия электронов друг с другом, электронов с ядром, ядер друг с другом соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_{n=0}^i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, & \hat{T}_L &= -\sum_{n=0}^I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2, \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, & \hat{V}_{eL} &= \sum_{i \neq j} \frac{Z_I e^2}{|R_I - \vec{r}_i|}, & \hat{V}_{LL} &= \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \end{aligned} \quad (8)$$

где индексы i, j и I, J относятся, соответственно, к электронам и ядрам, через Z обозначен заряд ядра, e – заряд электрона, M – масса ядра.

Волновая функция в общем случае будет зависеть от пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов, входящих в систему. Чтобы решить уравнение (5), нужно учесть всевозможные взаимодействия между огромным количеством атомов в кристалле. Это является очень трудоемкой задачей, поэтому используется ряд приближений, с помощью которых задачу можно свести к более простому виду.

2.2 Адиабатическое приближение

Так как решать данную задачу, как описано выше, проблематично, то существует адиабатическое приближение, суть которого заключается в том, чтобы разбить задачу на две взаимосвязанные для электронов и ядер:

$$\begin{cases} \hat{H}\Psi_{\text{ядер}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E\Psi_{\text{ядер}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \\ \hat{H}\Psi_{\text{эл.}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E\Psi_{\text{эл.}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}), \end{cases} \quad (9)$$

здесь $(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ – совокупности пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов.

Допускается такое упрощение из соображений, что масса электрона много меньше массы ядра, а скорость электрона будет во много раз больше. Следовательно, пока ядро сделает одно колебание относительно своего положения равновесия, электрон совершит большое число оборотов вокруг ядра, поэтому можно предположить, что относительно электрона ядро покоится.

2.3 Одноэлектронное приближение: теория функционала электронной плотности

Уравнение (5) все равно является трудновыполнимой задачей для многих тел. Для большего упрощения задачи, применяют одноэлектронные приближения. В настоящее время широким применением обладают два подхода для реализации этого приближения.

Первый из них – метод Хартри–Фока, заключающийся в самосогласовании волновой функции. Электрон в атоме рассматривается движущимся в самосогласованном поле, которое создается ядром и другими электронами. Сначала решается задача о движении электрона в определенном потенциале, который как можно лучше описывает все взаимодействия этого электрона с другими электронами и ядрами атомов, далее найденные волновые функции используются для уточнения этого потенциала и определения взаимодействия электрона с ядрами и другими электронами.

Также широко используется подход, основанный на теории функционала электронной плотности. Основной целью теории функционала плотности (ТФП) является замена многоэлектронной волновой функции на электронную плотность, что существенно упрощает задачу, так как эта волновая функция зависит от трех пространственных координат на каждый из N электронов, в то же время плотность зависит только от трех пространственных координат. Сама ТФП базируется на модели Томаса-Ферми, однако, несмотря на ее важную роль в развитии квантовой механики, ее точность является недостаточной, так как она не учитывает обменное взаимодействие, которое впоследствии было введено П. Дираком. Несмотря на это, все равно оставалась большая погрешность. Во-первых, источником погрешности служило выражение для кинетической энергии, которое в дальнейшем приводило к погрешности обменной энергии. Во-вторых, не была учтена энергия обменной корреляции. Таким образом, теорема Кона-Хоэнберга устанавливает наиболее точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией. Согласно этой теореме:

Внешний потенциал $\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \hat{V}_{eL} = \sum_{i \neq j} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$ определен с точностью до константы как функция электронной плотности основного состояния электронной плотности. Таким образом, если гамильтониан определен с точностью до константы, то и многочастичные волновые функции основного и

возбужденного состояний также определены, следовательно, все свойства системы определяются электронной плотностью основного состояния.

Существует универсальный функционал $E[n(\vec{r})]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$, для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$ экстремум $E[n(\vec{r})]$ достигается для электронной плотности основного состояния.

Данные теоремы имеют большое значение, однако не предусматривают практических методов для вычисления наблюдаемых величин. Практическое значение метод приобрел только после того, как Кон и Шэм предложили подход для вычисления функционала плотности. Он основывается на сведении задачи об описании нескольких взаимодействующих электронов к описанию независимых электронов, движущихся в эффективном потенциале \hat{V}_{eff} :

$$\hat{H}_{КШ}\psi_n(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad (10)$$

здесь $\psi_n(\vec{r})$ – волновая функция, описывающее состояние одного электрона, ε_n – значение энергии этого электрона.

Эффективный потенциал включает в себя потенциал атомных ядер $\hat{V}_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$, учитывает кулоновское взаимодействие $\hat{V}_H(\vec{r})$ (потенциал Хартри), обменное взаимодействие и электронную корреляцию $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$:

$$\hat{V}_{eff}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \hat{V}_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}). \quad (11)$$

2.4 Зонное приближение

Самосогласованное решение уравнения Шредингера для одноэлектронных волновых функций все еще представляет собой очень сложную математическую задачу. По этой причине часто используют зонную аппроксимацию, т.е. решают уравнение Шредингера с кристаллическим потенциалом для некоторой элементарной ячейки заданного вида. 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.

С одной стороны, можно разложить искомые волновые функции по полной системе функций типа блоховских, а затем определить коэффициенты разложения, потребовав, чтобы искомые функции удовлетворяли соответствующему уравнению Шрёдингера. Блоховские функции строятся согласно теореме Блоха: в периодическом потенциальном поле волновая функция $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ может быть представлена в следующем виде:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (12)$$

где $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ – периодическая функция, изменяющаяся согласно заданному периоду кристаллического потенциала, индекс \vec{k} помогает классифицировать состояния, соответствующие волновому вектору \vec{k} электронов в кристалле.

С другой стороны, можно разложить волновые функции электронов в решетке по полной системе функций, удовлетворяющих уравнению Шрёдингера в элементарной ячейке, а затем найти коэффициенты разложения, потребовав, чтобы искомые функции удовлетворяли должным граничным условиям.

Методы расчета зонной структуры можно разделить на два класса смотря по тому, какой из двух рассмотренных выше подходов в них используется. Метод сильно связанных электронов, метод ортогонализированных плоских волн, метод псевдопотенциала – все основаны на первом подходе, 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. Использование, с одной стороны, мощных вычислительных машин, а с другой, – условий симметрии (упрощающих вычисления) позволяет в большинстве задач физики твердого тела получать точные результаты в пределах принятых аппроксимаций.

2.5 Метод псевдопотенциала

Волновые функции электронов проводимости являются простыми и гладкими в области ионных остовов, однако ближе к ядру волновая функция приобретает более сложный вид. Большую часть объема кристалла занимает именно межионная (внешняя) область, в которой потенциальная энергия электронов проводимости мала. Тогда можно приближенно считать, что в этой внешней области волновые функции свободных электронов имеют вид плоской волны, и зависимость их энергии от волнового числа будет иметь вид выражения для свободных электронов:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (13)$$

где m – масса свободных электронов.

Таким образом, можно воздействовать гамильтонианом на волновую функцию в любой точке кристалла, учитывая, что во внешней области эта операция приведет к энергии свободных электронов. Следовательно, истинный потенциал можно свести к, так называемому, псевдопотенциалу. Метод, основанный на понятии псевдопотенциала, включает в себя идею того, что в области ионного остова неэкранированный потенциал считается равным нулю, а на расстоянии, большим некоторого радиуса R – близок к истинному потенциалу. Интерпретировать математически это можно следующим образом:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < R \\ -\frac{e^2}{r} & \text{при } r > R \end{cases} \quad (14)$$

В частности, в отличие от реального кристаллического потенциала, псевдопотенциал не приводит к формированию связанных состояний, соответствующих остовным уровням. Поэтому метод псевдопотенциала описывает только состояния электронов проводимости.

На рис. 13 представлены осцилляции волновых функций остовных, полуостовных и валентных электронов. Из этого рисунка видно отличие в осцилляциях волновых функций остовных ($1s$), полуостовных ($3s$) и валентных ($3d$) электронов. То есть, в методе псевдопотенциала волновая функция вблизи

ядра быстро «угасает», так как он не предусматривает наличие глубоких электронов, однако данный метод позволяет сэкономить время расчетов в связи с используемой системой базисных функций, позволяющая описать исследуемую функцию при наименьшем числе членов разложения, и условий симметрии (упрощающих вычисления). Также данный метод позволяет описать различные свойства материалов с хорошей точностью с учетом принятых аппроксимаций.

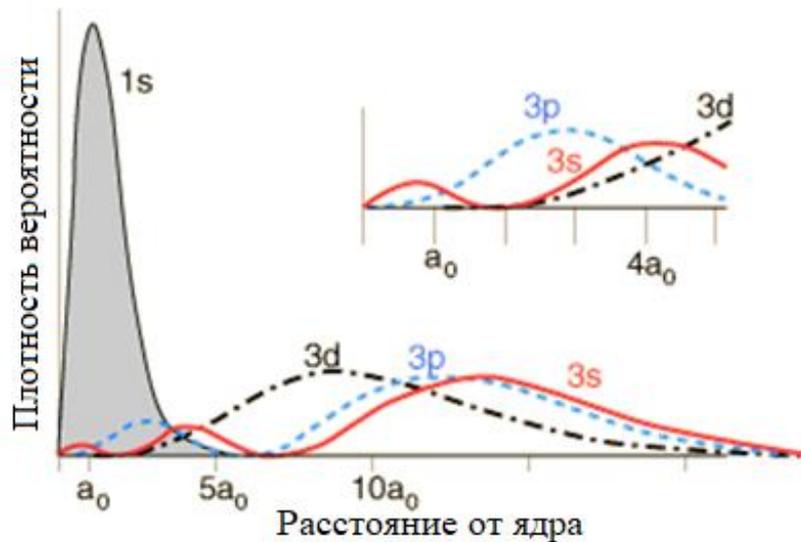


Рисунок 13 – Описание осцилляций волновой функции

2.6 Процедура самосогласования

Уравнения Кона-Шема – уравнения похожие на уравнения Шрёдингера, но для независимой частицы должны быть решены при условии согласования эффективного потенциала $V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$ и поля плотности $n(r)$. Электронная плотность $n_0(r)$, которая сводит к минимуму энергетический функционал, является зафиксированной в схеме

$$n'(r) = F\{n(r)\},$$

то есть решается следующее

$$F\{n_0(r)\} = 0,$$

при условии, что $F\{n(r)\} = F\{n(r)\} - n(r)$. То же самое может быть записано и для потенциала. Схема процедуры самосогласования электронной плотности представлена на рис. 14.

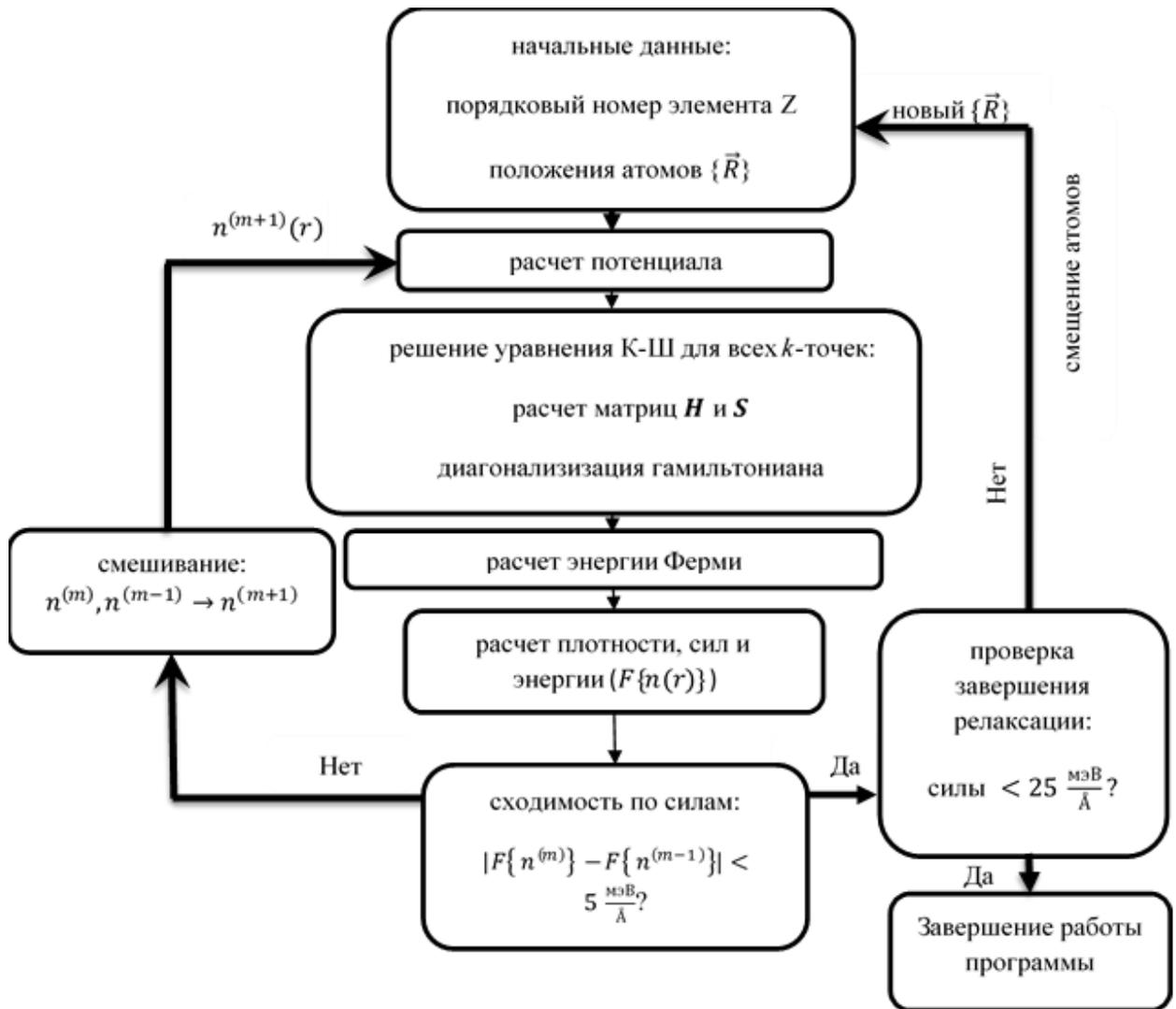


Рисунок 14 – Схема процедуры самосогласования

Как правило, плотность расширяется до большого набора базисных функций. Таким образом, в фактических расчётах плотность заряда является вектором коэффициентов измерения $N_Q \sim 8 * N$, N составляет систему N_Q нелинейных уравнений, которая может быть решена следующей итерацией:

$$n^{(m+1)}(r) = F\{n^m(r)\} \quad (15)$$

Начальная плотность $n^{(0)}(r)$ может быть получена суперпозицией атомных плотностей. Выражение (15) обычно расходится, поэтому сходимость может

достигаться, если полученная на выходе плотность $F\{n^m(r)\}$ будет смешана с начальной плотностью $n^m(r)$.

Наиболее простым способом, так называемого, смешивания является «простое смешивание», которое согласуется только линейно. Плотность последующей итерации составляется как линейная комбинация $n^{(m)}$ и $F\{n^m\}$ следующим образом:

$$n^{(m+1)} = (1 - \alpha)n^m + \alpha F\{n^m\} = n^{(m)} + \alpha F\{n^{(m)}\}, \quad (16)$$

где α – так называемый параметр смешивания. Если α достаточно мал, итерация согласуется и является вполне стабильной.

3 Взаимодействие водорода с системой палладий-серебро

В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [35] с обменно-корреляционный потенциалом GGA – PBE [36], выполненные в пакете программ ABINIT [37]. В работе была исследована атомная структура систем $Pd_{1-x}Ag_xH_y$. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов палладия или серебра (рис. 15). В каждой системе, водород размещался в октаэдрических междуузлиях, при этом были рассмотрены все возможные координации атома водорода в расчетной ячейке относительно атомов серебра и палладия. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-серебро-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке k -точек $10 \times 10 \times 10$ всей первой зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 816 эВ.

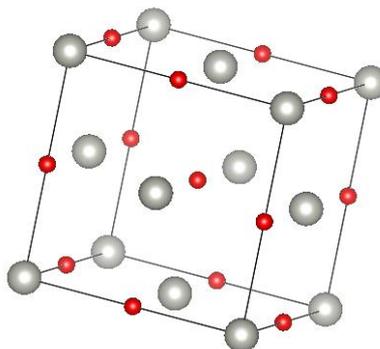


Рисунок 15 – Расчетная ячейка (серые кружки – атомы металлов, красные – атомы водорода в октаэдрических междуузлиях)

3.1 Атомная структура

В таблице 3 представлены значения параметра решетки соединения $Pd_xAg_{1-x}H_y$ при различных концентрациях водорода.

Таблица 3. Значения параметров решётки (в Å) соединения Pd_{1-x}Ag_xH_y

Соединение	Параметр решетки	Концентрация у водорода				
		0	0,25	0,5	0,75	1
Pd	<i>a</i>	3,940	3,993	4,046	4,092	4,132
	<i>b</i>					
	<i>c</i>					
Pd _{0,75} Ag _{0,25}	<i>a</i>	3,981	4,039	3,690	4,143	4,182
	<i>b</i>			4,334		
	<i>c</i>					
Pd _{0,5} Ag _{0,5}	<i>a</i>	4,014	4,023	4,157	4,524	4,412
	<i>b</i>			4,254		
	<i>c</i>			4,026		
Pd _{0,25} Ag _{0,75}	<i>a</i>	4,091	3,735	3,632	4,248	4,296
	<i>b</i>		4,376	4,583		
	<i>c</i>					
Ag	<i>a</i>	4,154	4,208	3,909	4,320	4,391
	<i>b</i>			4,469		
	<i>c</i>					

В процессе релаксации и оптимизации решётки соединения палладий-серебро-водород кубическая ячейка некоторых соединений становится тетрагональной. При всех значениях концентраций водорода кроме $y = 0,5$ видно, что при добавлении серебра параметр решётки увеличивается, однако максимальным параметром решётки обладает соединение Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_{0,75}. В пределах одной концентрации серебра изменение концентрации водорода приводит к увеличению параметров решётки соединения.

Теплота образования $Q(\text{Ag})$ соединения палладий-серебро была вычислена по следующей формуле:

$$E_{Pd_xAg_y} - \frac{100-\omega(\text{Ag})}{100} * E_{Pd(\text{чистый})} + \frac{\omega(\text{Ag})}{100} * E_{Ag(\text{чистый})} = Q(\text{Ag}), \quad (17)$$

где x – концентрация палладия в соединении, а y – концентрация серебра соответственно.

Видно, что с увеличением концентрации серебра в палладии соединение становится более устойчивым, так как теплота образования уменьшается.

Таблица 4. Значения энергии образования Q соединения Pd_xAg_y при различных концентрациях серебра

$\omega(Ag), \%$	$Q, \text{эВ}$
25	-0,105
50	-0,078
75	-0,071

В настоящей работе была рассчитана энергия связи водорода по следующей формуле:

$$E_{\text{св}}(H) = \frac{E(Pd_{1-x}Ag_x) + \frac{y}{2}E(H_2) - E(Pd_{1-x}Ag_xH_y)}{y}, \quad (18)$$

где $E(H_2)$ – полная энергия молекулы водорода,

$E(Pd_{1-x}Ag_xH_y)$ – полная энергия соединения палладия с серебром и водородом,

x характеризует концентрацию серебра в палладии и принимает значения 0,0, 0,25, 0,50, 0,75 или 1,0.

Таблица 5 отображает значения энергии связи водорода в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ при различных концентрациях водорода.

Таблица 5. Значение энергии связи $E_{\text{св}}$ (в эВ) водорода в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ в зависимости от концентрации серебра и концентрации водорода

Соединение	Концентрация y водорода			
	0,25	0,50	0,75	1,00
Pd	0,148	0,147	0,147	0,122
Pd_{0,75}Ag_{0,25}	0,261	0,108	-0,188	-0,063
Pd_{0,5}Ag_{0,5}	0,123	0,120	-0,507	-0,262
Pd_{0,25}Ag_{0,75}	0,053	-0,163	-0,469	-0,511
Ag	-0,778	-0,757	-0,745	-0,742

Известно, что чем больше энергии связи, тем стабильнее соединение и тем устойчивее водород находится в соединении. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что при малых концентрация серебра (25 %) соединении наиболее устойчивое, однако при увеличении концентрации наблюдается уменьшение энергии связи водорода в соединении. Примечательно то, что для рассмотренных концентраций энергия связи водорода остается практически неизменной в чистых Pd и Ag.

3.2 Распределение электронной плотности

На рис. 16 представлены рассчитанные в работе изоповерхности распределения валентной электронной плотности в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$. При концентрации водорода $y = 0$ и $y = 0,25$ с увеличением концентрации серебра заметно растёт область пониженной плотности заряда. В соединении $AgH_{0,25}$ наблюдаются наиболее выраженные области с пониженной плотностью заряда по сравнению с другими представленными соединениями.

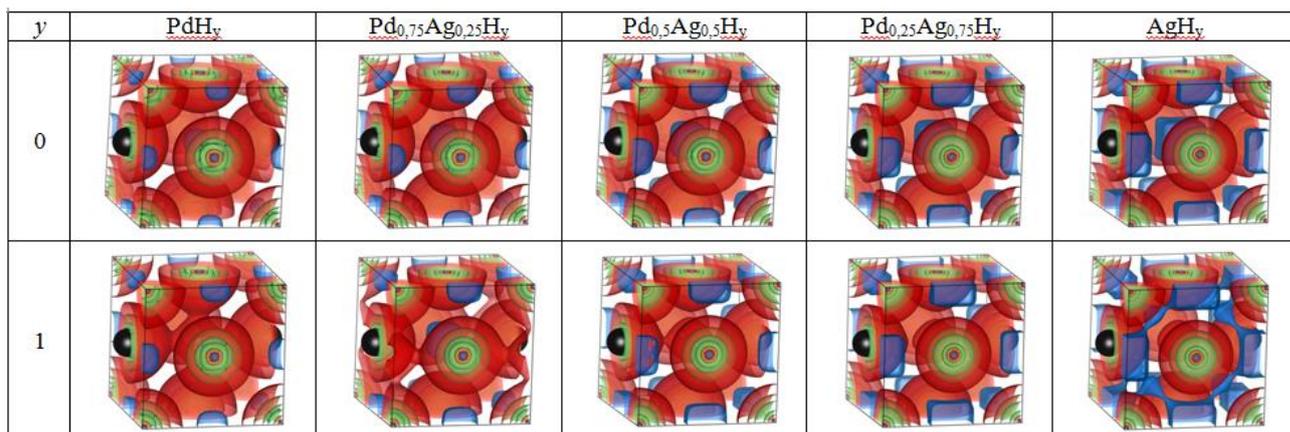


Рисунок 16 – Распределение плотности электронов соединений $Pd_{1-x}Ag_xH_y$. Синяя, красный, оранжевая и зелёная изоповерхности соответствуют плотности 0,05, 0,02, 0,2 и 0,5 электрон/Бор³, соответственно. Атомы палладия изображены в виде чёрных сфер.

Плотность электронов достигает 0,5 электрон/Бор³ в окрестностях атомов металлов во всех рассмотренных соединениях. Изоповерхности, соответствующие плотности электронов 0,2 электрон/Бор³, в разных

соединениях выглядят по-разному (например, отметим для сравнения такие соединения как $\text{PdH}_{0,25}$, $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$, где плотность со значением 0,2 электрон/Бор³ не только окружает атом одного металла, но и перетекает в связь с другим атомом металла).

С понятием распределения электронной плотности неразрывно связан перенос заряда в веществе от одного атома к другому. Проанализировать перенос заряда можно с помощью метода Бадера.

Ричард Бадер разработал интуитивный подход разделения молекул на атомы. Определение атома основывается на его электронной плотности заряда. Для разделения атомов в методе Бадера используются, так называемые, поверхности нулевого потока (*англ. zero flux surfaces*). Поверхности нулевого потока представляют собой двумерные поверхности, на которых плотность заряда минимальна. Обычно в молекулярных системах минимальная плотность заряда располагается в пространстве между атомами, поэтому именно в этих пространствах происходит разделение [38]. Стоит отметить, что данному анализу присуще следующее: анализируется электронная плотность материалов (то есть она является единственным входным файлом, который необходим для анализа), трёхмерное пространство делится на подсистемы, содержащие, как правило, одно ядро, подсистемы разделены поверхностями нулевого потока.

В ходе данной работы были вычислены электронные плотности для каждого из соединений $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_y$, затем были проведены расчёты по Бадеру для каждого атома этих соединений (рис. 17). Установлено, что при увеличении концентрации водорода в палладии электронный заряд, переносимый от палладия к водороду, увеличивается, достигая максимального значения в соединении PdH ($\Delta q = -0,065e$), что почти в 1,5 раз больше, чем в соединении $\text{PdH}_{0,25}$ ($\Delta q = -0,043e$). В соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}$ преимущественно электронный заряд уходит от серебра к палладию и в большей степени к водороду, однако при концентрациях водорода $y = 0,75$ и $y = 1$ атомы палладия отдают свой электронный заряд водороду. Перенос заряда на серебре увеличивается в 2,2 раза. Аналогично происходит и в соединении $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$, однако палладий

заметно участвует в передаче электронного заряда только при одной из исследуемых концентраций водорода $y = 0,5$, отдавая $0,145e$, что меньше по сравнению с переносом заряда с атомов серебра. Далее при возрастании концентрации серебра до значения $x = 0,75$ палладий при всех значениях концентрации водорода только принимает электронный заряд, также как и водород, при этом перенос заряда на серебре увеличивается в 4 раза по сравнению со значением $y = 0$. В чистом серебре также как и в чистом палладий перенос заряда идет от атомов серебра к атомам водорода и с увеличением концентрации водорода величина этого переноса заряда растет.

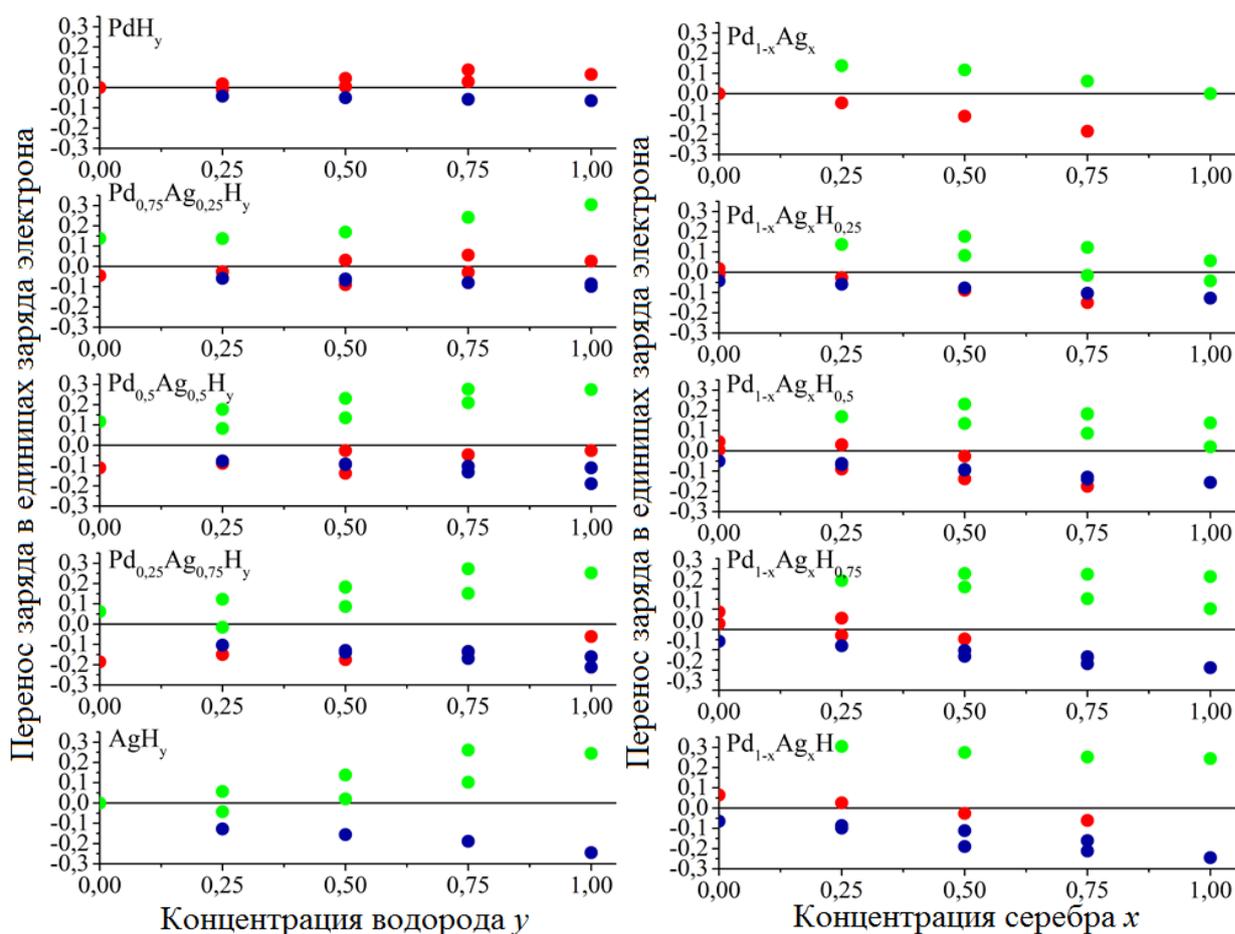


Рисунок 17 – Графики зависимости переноса заряда по Бадеру в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ от концентрации серебра x и водорода y (зелёные кружки – перенос заряда на атомах Ag, красные – на атомах Pd, синие – на атомах H)

В соединении $Pd_{1-x}Ag_x$ при увеличении концентрации серебра перенос заряда от атомов серебра к атомам палладия растет. Соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$,

$\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_{0,5}$, $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_{0,75}$ обладают практически одинаковым видом графика переноса заряда: атомы серебра являются донорами электронов, оставаясь при всех значениях своей концентрации положительно заряженным в системе палладий-серебро-водород; атомы палладия и водорода преимущественно принимают электроны. С ростом концентрации серебра x в соединении $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_y$ величина переноса заряда с атомов серебра уменьшается, величина переноса заряда к атомам палладия увеличивается.

3.3 Плотность электронных состояний

В физике твердого тела и в физике конденсированных сред плотность состояний системы описывает количество энергетических уровней в единичном интервале энергий на единицу объёма в трёхмерном случае. Проанализируем полученные графики плотности состояний для различных соединений $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_y$ (рис. 18–22).

При увеличении концентрации водорода в чистом палладии (рис. 18) состояние металла практически не изменяется, слегка смещаясь влево (в область больших энергий связи). Также образуются гибридные состояния палладий-водород: в соединении $\text{PdH}_{0,25}$ в области энергий $(E-E_f)$ от -9 эВ до -7 эВ, в соединении $\text{PdH}_{0,5}$ $(E-E_f)$ от -9 эВ до -6 эВ, в соединении $\text{PdH}_{0,75}$ $(E-E_f)$ от -9 эВ до -6 эВ, а также от 4 эВ до 7 эВ, в соединении PdH $(E-E_f)$ от -10 эВ до -5 эВ, а также от 4 эВ до 6 эВ. То есть чем больше водорода находится в палладии, тем больше становится диапазон энергий для гибридных состояний. На графиках за нулевой уровень энергии принята энергия Ферми, следовательно, заметно, что с увеличением концентрации водорода количество электронов на уровне Ферми уменьшается. Построенный график плотности состояний палладий-водород совпадает с результатами работы [39] (рис. 23).

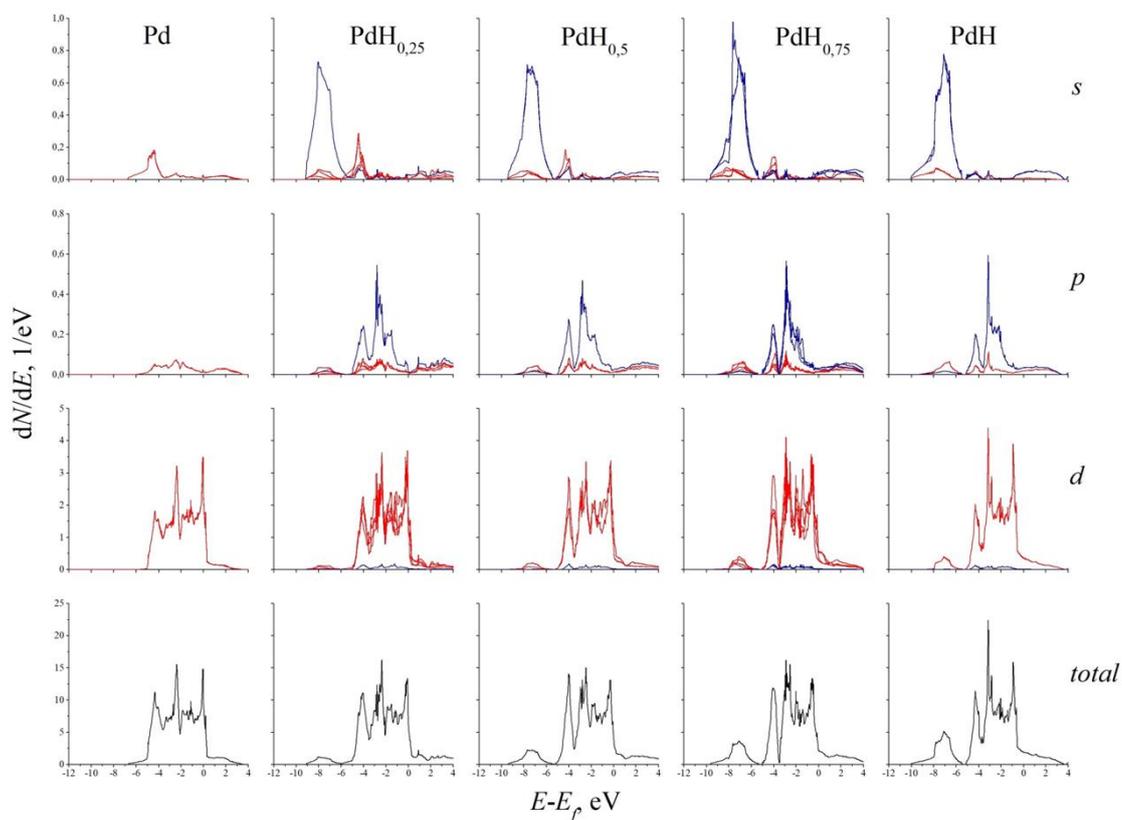


Рисунок 18 – Полная и парциальная плотность электронных состояний PdH_y

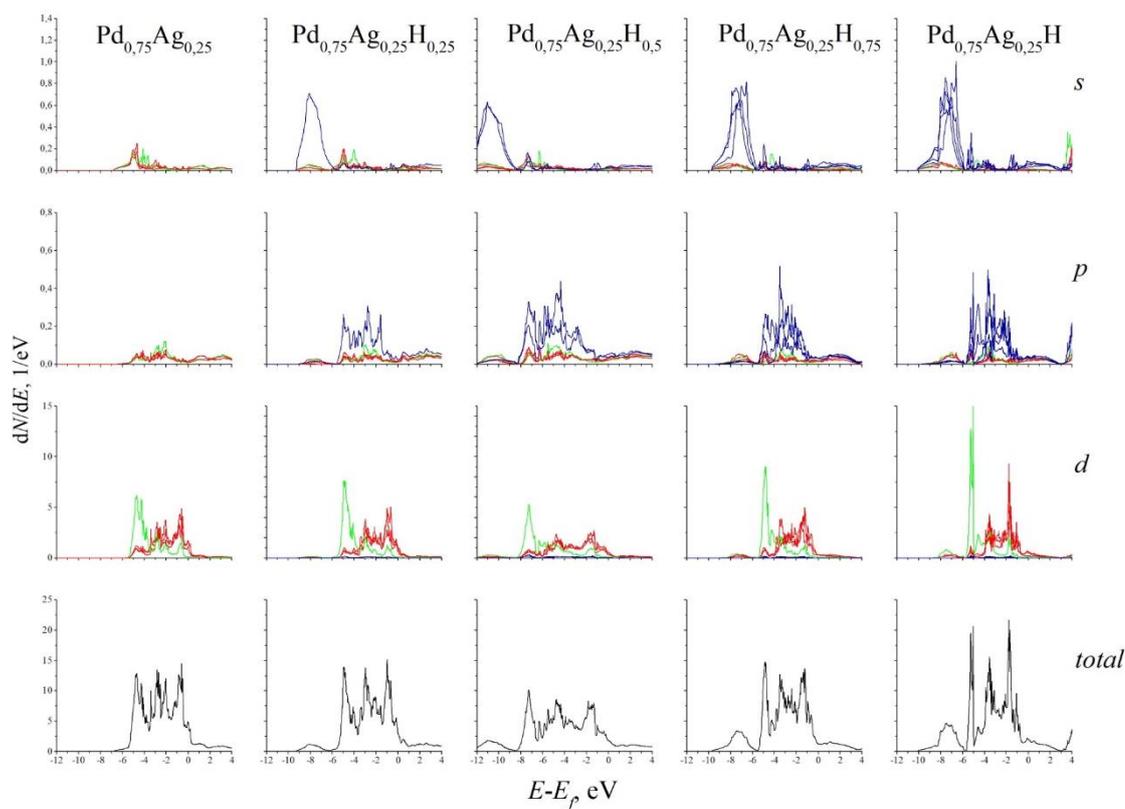


Рисунок 19 – Полная и парциальная плотность электронных состояний Pd_{0.75}Ag_{0.25}H_y

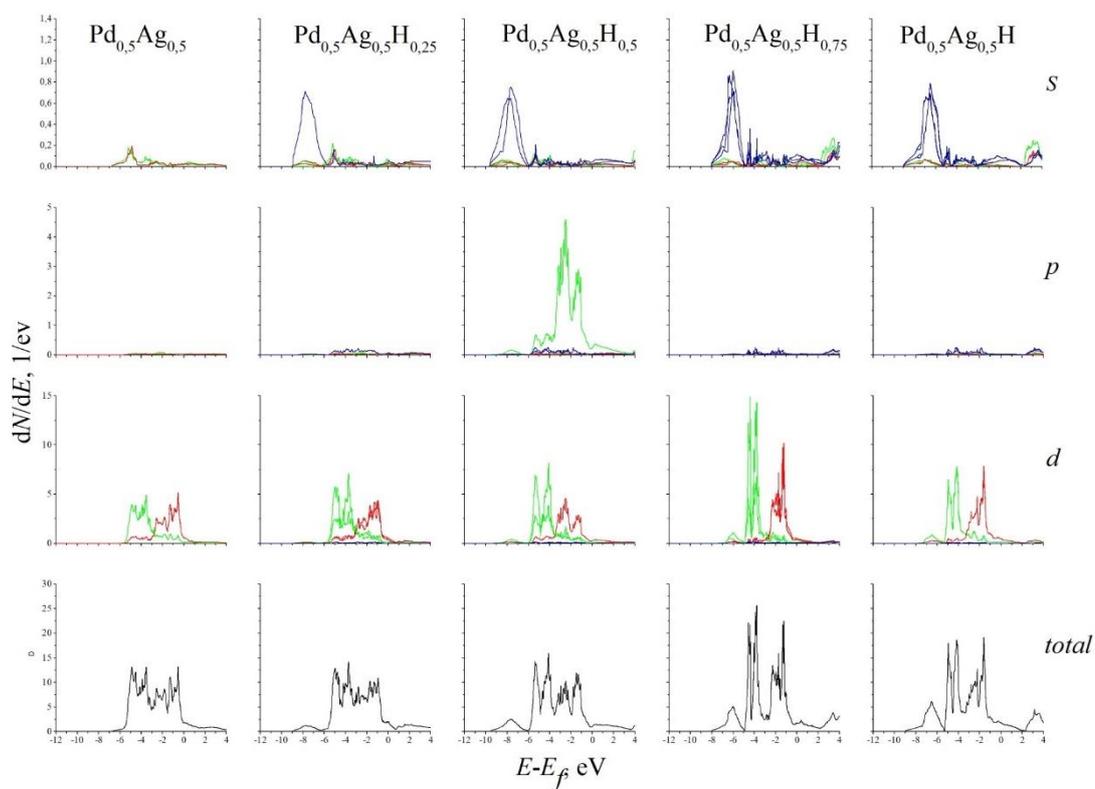


Рисунок 20 – Полная и парциальная плотность электронных состояний

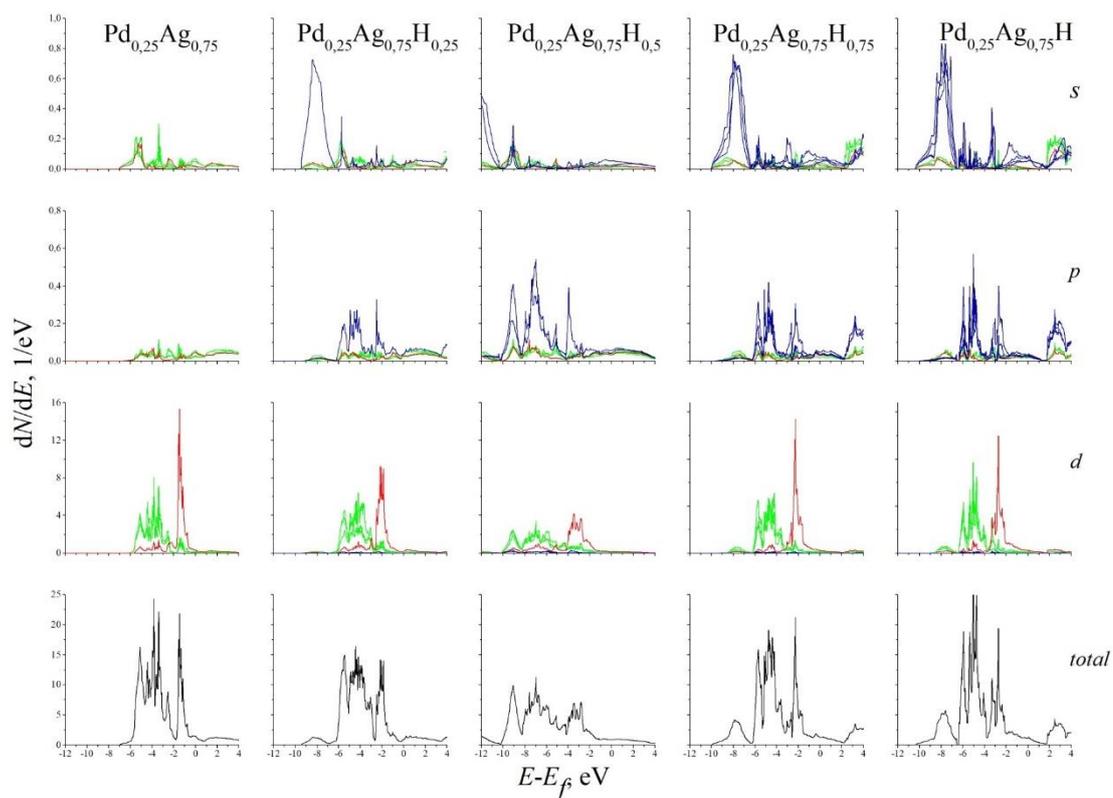


Рисунок 21 – Полная и парциальная плотность электронных состояний



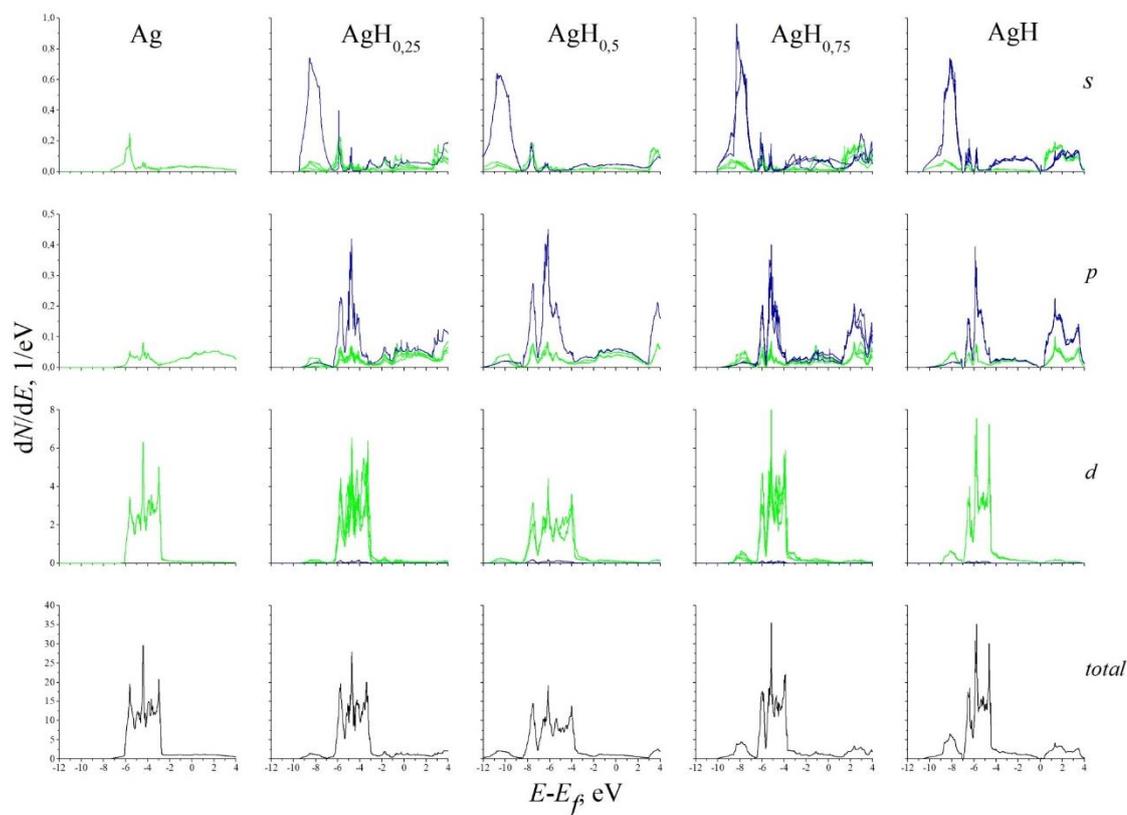


Рисунок 22 – Полная и парциальная плотность электронных состояний AgH_y

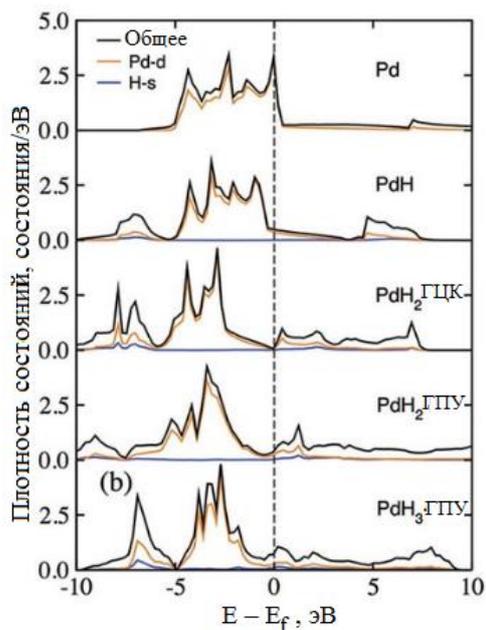


Рисунок 23 – График плотности электронных состояний для соединения PdH_y

По графикам плотности состояний серебра с водородом (рис. 22) видно, что количество электронов на уровне Ферми близко к нулю вне зависимости от

концентрации водорода. Основное состояние серебра располагается в области меньших энергий ($E-E_f$) по сравнению с палладием. При увеличении концентрации серебра также наблюдаются гибридные состояния, которые расположены в следующих диапазонах энергий: в $\text{AgH}_{0,25}$ ($E-E_f$) от -9 эВ до -5 эВ, в $\text{AgH}_{0,5}$ ($E-E_f$) от -12 эВ до -9 эВ, в $\text{AgH}_{0,75}$ ($E-E_f$) от -10 эВ до -6,5 эВ, в AgH ($E-E_f$) от -10 эВ до -5 эВ. Построенный график плотности состояний серебра совпадает с результатами работы [40], представленными на рис. 24.

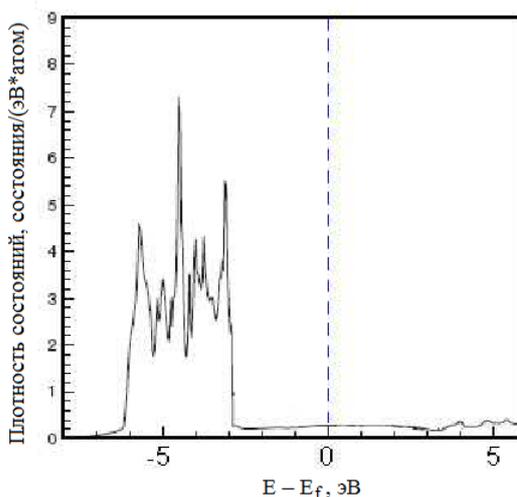


Рисунок 24 – График плотности состояний для серебра

В соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_y$ (рис. 19) при увеличении концентрации водорода количество электронов на уровне Ферми немного уменьшается. Гибридные состояния появляются в следующих энергетических диапазонах: в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$ в области энергий ($E-E_f$) от -9 эВ до -6 эВ, в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,5}$ – от -13 эВ до -8 эВ и от 6 эВ до 8 эВ, в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,75}$ – от -10 эВ до -6 эВ и от 4 эВ до 6 эВ, в $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}$ – от -10 эВ до -6 эВ и от 3 эВ до 6 эВ.

В соединении $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_y$ (рис. 20) состояния металлов складываются между собой, тем самым расширяя энергетический диапазон (состояния серебра находятся в более низком по энергиям диапазоне), добавляются гибридные состояния в пределах следующих значений энергий: в $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{0,25}$ в области энергий ($E-E_f$) от -9 эВ до -6 эВ, в – от -10 эВ до -6 эВ, в $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_{0,75}$ – от -8 эВ до -5 эВ, в $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}$ – от -9 эВ до -5,5 эВ. Количество электронов на уровне Ферми остаётся примерно одинаковым.

В соединении $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_y$ (рис. 21) при различных концентрациях водорода количество электронов вблизи уровня Ферми остаётся неизменным. Гибридизованные состояния появляются при следующих значениях энергии: в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,25}$ в области энергий $(E-E_f)$ от -10 эВ до -7 эВ, в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,5}$ – от -15 эВ до -10 эВ, а также от 5 эВ до 8 эВ, в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_{0,75}$ – от -10 эВ до -6 эВ и от 2 эВ до 6 эВ, в $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}$ – от -10 эВ до -6 эВ и от 2 эВ до 5 эВ.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Палладий и сплавы на его основе находят широкое применение в отраслях, связанных с производством чистого водорода, так как именно из сплавов палладия производятся диффузионные мембраны для очистки водорода от различных примесей. Мембрана, состоящая из сплава палладия с серебром, представляет собой наилучшее приспособление для очистки водорода, из-за более экономически выгодного процесса производства по сравнению с мембраной из чистого палладия (палладий продаётся за 7000 руб/грамм, а серебро за 66 руб/грамм), а также из-за улучшения эксплуатационных свойств.

Следовательно, исследование особенностей взаимодействия водорода со сплавом палладий-серебро представляется актуальной и целесообразной задачей.

Само исследование проводится с помощью моделирования в пакете программ ABINIT на высокопроизводительном сервере HPC-PHTD, который принадлежит Томскому политехническому университету.

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальными потребителями выступают отрасли, непосредственно связанные с производством мембран из палладия и его сплавов, а также отрасли по очистке водорода от различных примесей.

Таким образом, потенциальными потребителями могут стать такие компании, как «Грасис» (ведущий производитель и EPC-подрядчик в области газоразделения, г. Москва), а также «СИГМА.Новосибирск» (нанесение сверхтонкого палладиевого покрытия на водородные мембраны, г. Новосибирск).

Сегментирование – разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Опираясь на то, что для анализа потенциальных потребителей были выбраны только две компании, специализирующиеся на двух разных целях – мембраны из палладия и очистка водорода, сегментирование рынка проводить нецелесообразно.

4.2 Анализ конкурентных технических решений

При ведении собственного производства необходим систематический анализ конкурирующих разработок во избежание потери занимаемой ниши рынка. Периодический анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности позволяет оценить эффективность научной разработки по сравнению с конкурирующими предприятиями.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i * B_i, \quad (20)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

В таблице 6 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области производства диффузионных мембран. Были рассмотрены следующие материалы для мембран: Pd-Ag и Pd.

Таблица 6. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		B_f	B_k	K_f	K_k
1	2	3	4	5	6
Технические критерии диффузионной мембраны					
1. Сложность	0,2	4	5	0,8	1

производства					
2. Рабочая температура	0,08	5	3	0,4	0,24
3. Срок эксплуатации	0,1	4	5	0,4	0,5
4. Эксплуатационные свойства	0,22	5	3	1,1	0,66
5. Коэффициент диффузии водорода	0,15	5	4	0,75	0,6
Экономические критерии оценки эффективности					
6. Цена	0,12	3	4	0,36	0,48
7. Конкурентоспособность продукта	0,08	5	4	0,4	0,32
8. Финансирование научной разработки	0,05	4	4	0,2	0,2
Итого	1			4,41	4

Б_ф – рассматриваемая мембрана из сплава палладий-серебро;

Б_к – диффузионная палладиевая мембрана.

Проведём разбор каждого критерия из таблицы:

– сложность производства – характеризуется затратами и требованиями к установке по производству мембран;

– рабочая температура – температура, при которой происходит диффузия водорода через мембрану;

– срок эксплуатации – общее время эксплуатации диффузионной мембраны;

– эксплуатационные свойства – определённая композиция металлов может привести к разрушению кристаллической решётки, а также к водородному охрупчиванию в процессе эксплуатации;

– коэффициент диффузии водорода – важный показатель, который характеризует эффективность использования той или иной мембраны;

– цена – общие затраты на создание мембраны;

– конкурентоспособность продукта – заинтересованность в данной мембране со стороны производителя;

– финансирование научной разработки – количество исследований, проводимых относительно определенной мембраны.

Опираясь на результаты вычисления конкурентоспособности, можно сказать, что конкурентоспособность мембран из сплава палладий-серебро выше, чем у мембран, выполненных исключительно из палладия.

4.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ (англ. *Strengths* – сильные стороны, *Weaknesses* – слабые стороны, *Opportunities* – возможности, *Threats* – угрозы) – комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяется для исследования внешней и внутренней среды проекта, проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, выявляются возможности и угрозы.

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 7.

Таблица 7. Первый этап SWOT-анализа

	Strengths (сильные стороны)	Weaknesses (слабые стороны)
	S1. Более выгодная стоимость по сравнению с мембранами из других материалов	W1. Расчёты требуют большого количества времени
	S2. Безопасность проведения исследований	W2. Человеческий фактор, который может привести к проведению повторных расчётов
	S3. Понятный интерфейс для проведения расчётов	W3. Низкий уровень проникающей способности на рынок
	S4. Хорошее согласование теоретических расчётов и экспериментальных данных	

<p style="text-align: center;">Opportunities (возможности)</p> <p>O1. Решение фундаментальных задач исследования</p> <p>O2. Высокий спрос на диффузионные мембраны для очистки водорода</p> <p>O3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>O4. Применение мембран в различных областях</p>		
<p style="text-align: center;">Threats (угрозы)</p> <p>T1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта</p> <p>T2. Недостаточная точность расчётов</p> <p>T3. Развитие исследований диффузионных мембран из других компонентов</p>		

Второй этап заключается в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Эти соответствия или несоответствия должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Её использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (означает слабое соответствие). «0» ставится в том случае, если

есть сомнения между «+» и «-». Интерактивные матрицы представлены в таблицах 8, 9, 10 и 11.

Таблица 8. Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и возможности»

		Strengths			
		S1	S2	S3	S4
Opportunities	O1	-	+	+	+
	O2	+	-	-	-
	O3	+	-	-	-
	O4	+	+	-	-

Таблица 9. Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и возможности»

		Weaknesses		
		W1	W2	W3
Opportunities	O1	+	-	-
	O2	-	-	+
	O3	-	-	-
	O4	-	-	+

Таблица 10. Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и угрозы»

		Strengths			
		S1	S2	S3	S4
Threats	T1	+	-	-	-
	T2	-	-	-	+
	T3	+	+	+	+

Таблица 11. Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и угрозы»

		Weaknesses		
		W1	W2	W3
Threats	T1	+	-	+
	T2	-	-	-
	T3	+	-	+

Таким образом, в рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 12).

Таблица 12. Итоговая матрица SWOT-анализа

	Strengths (сильные стороны)	Weaknesses (слабые стороны)
	<p>S1. Более выгодная стоимость по сравнению с мембранами из других материалов</p> <p>S2. Безопасность проведения исследований</p> <p>S3. Понятный интерфейс для проведения расчётов</p> <p>S4. Хорошее согласование теоретических расчётов и экспериментальных данных</p>	<p>W1. Расчёты требуют большого количества времени</p> <p>W2. Человеческий фактор, который может привести к проведению повторных расчётов</p> <p>W3. Низкий уровень проникающей способности на рынок</p>
<p>Opportunities (возможности)</p> <p>O1. Решение фундаментальных задач исследования</p> <p>O2. Высокий спрос на диффузионные мембраны для очистки водорода</p> <p>O3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>S1O2O3O4. Понижение стоимости исследования мембран из сплава палладий-серебро по сравнению с аналогами приводит к увеличению спроса на данный сплав</p> <p>S2O1O4. Безопасность исследования приводит к возможности его применения</p>	<p>W1O1. Многие из фундаментальных исследовательских задач требуют больших временных затрат на их реализацию</p> <p>W3O2O4. Низкий уровень проникновения на рынок и спроса характеризуется ограниченным кругом отечественных потребителей,</p>

О4. Применение мембран в различных областях	для целей различной направленности	которые уже используют исследуемый сплав для диффузионных мембран
Threats (угрозы) T1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта T2. Недостаточная точность расчётов T3. Развитие исследований диффузионных мембран из других компонентов	S1T3. Схожие научно-исследовательские проекты обладают сопоставимыми характеристиками по экономичности метода расчёта S4T3. Хорошее согласование теоретических расчётов и экспериментальных данных подтверждает то, что исследуемое покрытие может противостоять конкурентам	W1W3T1T3. Отсутствие финансирования повлияет на доступность мощного оборудования, имеющегося у конкурентов, что скажется как на конкурентоспособности, так и на точности и времени расчётов, это помешает проникновению на иностранный рынок

4.4 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

В таблице 13 представлена морфологическая матрица для выполнения расчётов, являющихся основной частью работы.

Таблица 13. Морфологическая матрица

	1	2
А. Оборудование для расчётов	ТПУ, Высокопроизводительный сервер НРС-RHTD	ТГУ, Высокопроизводительный сервер СКИФ Cyberia
Б. Пакет программ для выполнения расчётов	Abinit	VASP
В. Затраты на приобретение лицензии	Бесплатно	5600 \$ / бесплатно (зависит от наличия рецензии у владельцев сервера)

4.5 Планирование научно-исследовательских работ

4.5.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- разработка технического задания;
- выбор направления исследования;
- теоретические и практические исследования;
- обобщение и оценка результатов;
- оформление комплекта документации по ВКР.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, состоящая из бакалавра и научного руководителя. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведём распределение исполнителей по видам работ (таблица 14).

Таблица 14. Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель, бакалавр
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	Бакалавр
	3	Выбор направления исследований	Научный руководитель, бакалавр
	4	Календарное планирование работ по теме	Научный руководитель, бакалавр
Теоретические и практические исследования	5	Выбор методики для исследования	Научный руководитель, бакалавр
	6	Ознакомление с методикой исследования и программным	Бакалавр

		обеспечением	
	7	Определение параметров расчёта	Научный руководитель, бакалавр
	8	Проведение расчёта на ЭВМ	Бакалавр
Обобщение и оценка результатов	9	Проверка полученных результатов	Бакалавр
	10	Оформление заключения	Бакалавр
Оформление комплекта документации по ВКР	11	Составление пояснительной записки	Бакалавр

4.5.2 Определение трудоёмкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоёмкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоёмкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путём в человеко-днях и носит вероятностный характер, т. к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоёмкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (21)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоёмкость выполнения i -той работы, чел.-дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоёмкость выполнения заданной i -той работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоёмкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{ч_i}, \quad (22)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоёмкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.5.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты, в основном, становятся участниками сравнительно небольших по объёму научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в виде диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяжёнными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}}, \quad (23)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -той работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -той работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (24)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Таким образом:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 96 - 22} = 1,477$$

Все рассчитанные значения необходимо поместить в таблицу 15.

Таблица 15. Временные показатели проведения научного исследования

№	Название	Трудоёмкость						Исполнитель	T _p , раб. дн.		T _к , кал. дн.	
		t _{min}		t _{max}		t _{ож}			Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 1	Исп. 2					
1	Составление и утверждение технического задания	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,12	0,12	0,17	0,17
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,12	0,12	0,17	0,17
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Б	0,12	0,12	0,17	0,17
2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	5	5	10	10	7	7	Б	7	7	10,34	10,34
3	Выбор направления исследований	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	Б	0,47	0,47	0,69	0,69
4	Календарное планирование работ по теме	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	Б	0,47	0,47	0,69	0,69
5	Выбор методики исследования	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,19	0,19	0,29	0,29
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,19	0,19	0,29	0,29
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Б	0,19	0,19	0,29	0,29
6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	7	7	14	14	9,8	9,8	Б	9,8	9,8	14,48	14,48
7	Определение параметров расчёта	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,69	0,69
		1	1	2	2	1,4	1,4	Б	0,47	0,47	0,69	0,69
8	Проведение расчётов на ЭВМ	30	30	40	40	34	34	Б	34	34	50,24	50,24
9	Проверка полученных результатов	12	12	17	17	14	14	Б	8,2	8,2	12,13	12,13
10	Оформление заключения	3	3	4	4	3,4	3,4	Б	3,4	3,4	5,02	5,02
11	Составление пояснительной записки	8	8	12	12	9,6	9,6	Б	9,6	9,6	14,19	14,19

Р – руководитель;

Б – бакалавр;

К – консультант.

На основе таблицы 15 строится календарный план-график в виде диаграммы Ганта, представленной в таблице 16.

4.6 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на основное оборудование для научно-экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.6.1 Расчёт материальных затрат НТИ

Для выполнения данной ВКР требуются затраты на:

- приобретаемую со стороны продукцию, необходимую для обработки результатов;
- оплаты соединения с высокопроизводительным сервером через Интернет.

Данные затраты не подходят под определение материальных затрат, поэтому их учет не требуется. В рамках данной работы отсутствуют такие материальные затраты, как:

- приобретение материальных запасов, сырья, комплектующих и составных частей для основных средств производственных подразделений;
- покупка топлива и горюче-смазочных материалов, электроэнергии, тепловой энергии, воды для выполнения технологического процесса;
- закупка работ, товаров и услуг, необходимых для осуществления производственного цикла;
- убытки и недостачи продукции в пределах установленных норм естественной убыли;
- прочие суммы расходов.

4.6.2 Расчёт затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле (4.6):

$$A_{\text{год}} = \frac{C_{\text{перв}}}{T_{\text{пи}}}, \quad (25)$$

где $C_{\text{перв}}$ – первоначальная стоимость, руб;

$T_{\text{пи}}$ – время полезного использования, год.

Данная работа не предполагает покупку оборудования, превышающего по стоимости 100 000 рублей. Работа на высокопроизводительном сервере НРС-РНТД не предполагает получение прибыли со стороны пользователя. Учет амортизации этого оборудования заложен в расчет бюджета владельца – Томского Политехнического университета.

4.6.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$З_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}, \quad (26)$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{\text{осн}}$).

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

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} * T_{\text{р}}, \quad (27)$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} * M}{F_{\text{д}}}, \quad (28)$$

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 17).

В таблице 17 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 17. Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр	Консультант
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней (выходные и праздничные дни)	52 и 14	52 и 14	52 и 14
Потери рабочего времени (отпуск и невыходы по болезни)	48 и 7	48 и 7	48 и 7
Действительный годовой фонд рабочего времени	245	245	245

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} * (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) * k_{\text{р}}, \quad (29)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30 % от $Z_{\text{тс}}$);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет 50 %;

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

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 18.

Таблица 18. Расчёт основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{тс}$	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м,}$ руб	$Z_{д,}$ руб	$T_{р,}$ день	$Z_{осн,}$ руб
Бакалавр	8600	0,3	0,5	1,3	20124	854	109	93044
Научный руководитель	12070				28244	1199	3	3028
Консультант	12070				28244	1199	3	3028
ИТОГО								99101

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} * Z_{осн}, \quad (30)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,15.

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в таблице 19.

Таблица 19. Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн,}$ руб	$Z_{доп,}$ руб	$Z_{зп,}$ руб
Бакалавр	93044	13957	107001
Научный руководитель	3028	454	3483
Консультант	3028	454	3483
ИТОГО	99101	14865	113966

4.6.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} * (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (31)$$

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

В соответствии с положениями подпункта 7 пункта 1 и подпункта 3 пункта 2 статьи 427 Налогового кодекса Российской Федерации для

некоммерческих организаций (за исключением государственных (муниципальных) учреждений), зарегистрированных в установленном законодательством Российской Федерации порядке, применяющих упрощенную систему налогообложения и осуществляющих в соответствии с учредительными документами деятельность в области социального обслуживания граждан, научных исследований и разработок, образования, здравоохранения, культуры и искусства (деятельность театров, библиотек, музеев и архивов) и массового спорта (за исключением профессионального) применяются пониженные тарифы страховых взносов в совокупном размере 20 % в течение 2017-2024 годов

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 20.

Таблица 20. Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	З _{осн} , руб	З _{доп} , руб	З _{внеб} , руб
Бакалавр	93044	13957	21400
Научный руководитель	3028	454	697
Консультант	3028	454	697
ИТОГО			22793

4.6.5 Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} * (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}), \quad (32)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16 %. Накладные расходы представлены в таблице 21.

Таблица 21. Накладные расходы

	Исп. 1	Исп. 2
Основная заработная плата	99101	99101
Дополнительная заработная плата	14865	14865
Отчисления во внебюджетные фонды	22793	22793
Накладные расходы	21882	21882

4.6.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 22.

Таблица 22. Расчёт бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма		Примечание
	Исп. 1	Исп. 2	
1. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	99101	99101	таблица 18
2. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	14865	14865	таблица 19
3. Отчисления	22793	22793	таблица 20

во внебюджетные фонды			
4. Накладные расходы	21882	21882	16 % от суммы ст. 1-3
5. Бюджет затрат НТИ	158641	158641	сумма ст. 1-4

Как видно из таблицы 26 основные затраты НТИ приходятся на основную заработную плату исполнителей.

4.7 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (33)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i * b_i, \quad (34)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 23.

Таблица 23. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерий	Весовой коэффициент	Исп. 1	Исп. 2
1. Простота выполнения исследования	0,30	5	3
2. Удобство эксплуатации	0,15	4	4
3. Энергосбережение	0,15	3	3
4. Надежность	0,20	4	5
5. Воспроизводимость результатов	0,20	4	4
ИТОГО	1	4,15	3,75

Сравнив значения интегральных показателей ресурсоэффективности, можно сделать вывод, что реализация технологии в первом исполнении является более эффективным вариантом для выполнения работы.

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{испi}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{финр.1}}, I_{исп.2} = \frac{I_{р-исп2}}{I_{финр.2}} \text{ и т. д.} \quad (35)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{ср}$):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (36)$$

Таблица 24. Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп. 1	Исп. 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,15	3,75
3	Интегральный показатель эффективности	4,15	3,75
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,9

Вывод: сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтительным для выполнения расчетов является первый вариант исполнения, так как данный вариант является наиболее экономичным и ресурсоэффективным по сравнению со вторым.

В рамках данного раздела ВКР была проведена оценка конкурентоспособности выполнения теоретических расчетов для диффузионных мембран из сплава палладий-серебро по сравнению с мембранами из чистого палладия. Рассчитан показатель, оценивающий перспективность данной технологии, который определяет уровень перспективности как «выше среднего». Был составлен перечень этапов работ и определена их трудоемкость, построен календарный план-график выполнения работ. Рассчитан ориентировочный бюджет на создание научной разработки, а также проведена оценка эффективности научного исследования с позиции ресурсосбережения и сравнительная эффективность разработки.

5 Социальная ответственность

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы проводилось моделирование расчетов кристаллических решеток сплава палладий-серебро с использованием высокопроизводительного сервера НРС-РНТД, находящимся в распоряжении НИ ТПУ. Доступ к суперкомпьютеру осуществлялся с компьютера, находящегося в аудитории № 205 учебного корпуса № 3.

Работа предполагала проведение моделирования решёток сплавов палладий-серебро с различными концентрациями элементов, а также при наличие водорода в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях. Проводилась релаксация и оптимизация структур, расчёт энергии связи водорода, анализ по Бадеру, расчёт плотности электронных состояний.

5.1 Оценка вредных и опасных факторов

В данном пункте приведен анализ всех вредных и опасных факторов, которые могут возникать при работе в аудитории. Все вредные и опасные факторы, характерные для аудиторной среды представлены в таблице 25.

Таблица 25. Возможные вредные и опасные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015 [41])	Нормативные документы
1. Микроклимат	ГОСТ 30494-96. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях [42]
2. Шум	ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1) [43]
3. Освещенность рабочей зоны	СНиП 23-05-95*. Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1) [44]
4. Пожароопасность	СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, утв. приказом МЧС России от 09.12.2010 № 643) [45]

	ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования [46]
5. Электробезопасность	ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ) [47] ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ Электробезопасность [48] ГОСТ Р МЭК 61140-2000 Защита от поражения электрическим током. Общие положения по безопасности, обеспечиваемой электрооборудованием и электроустановками в их взаимосвязи [49]
6. Радиационная безопасность	СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009 [50]

5.1.1 Микроклимат

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.

Работа в условиях высокой температуры сопровождается интенсивным потоотделением, что приводит к обезвоживанию организма, потере минеральных солей и водорастворимых витаминов, серьезным изменениям в деятельности сердечно-сосудистой системы, увеличению частоты дыхания, а также оказывает 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 перегреву организма, при низкой же температуре увеличивается теплоотдача 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 [51] и приведены в таблице 26.

Таблица 26. Оптимальные показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхности, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22 – 24	21 – 25	60 – 40	Не более 0,1
Теплый	Ia (до 139)	23 – 25	22 – 26	60 – 40	Не более 0,1

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 кондиционированию воздуха, искусственное освещение и т.п.

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.

Для расчёта кратности воздухообмена вентилятора в лаборатории объёмом $V = 70 \text{ м}^3$ ($S = 20 \text{ м}^2$, $h = 3,5 \text{ м}$), который будет обеспечивать циркуляцию воздушных масс в помещении, воспользуемся формулой [52]:

$$W = V * k, \quad (37)$$

где k – нормированная кратность воздухообмена (для лабораторий $k = 3$).

Подставляя данные в формулу (34), получим характеристику кратности воздухообмена вентилятора:

$$W = 70 * 3 = 210 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Таким образом, в аудиторию необходимо поставить вентилятор VARP Alpha 210×270 с производительностью 210 м³/ч.

Также необходима система центрального отопления, обеспечивающая заданный уровень температуры в зимний период по [53]. 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 аудитории 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.

По защите исследователя от действия вредного фактора отклонения показателей микроклимата создаются микроклиматические условия отоплением, обменной вентиляцией и кондиционированием воздуха согласно [51,52, 53].

5.1.2 Шум

Превышение уровня шума. возникает при работе механических и электромеханических изделий.

Для оценивания шумовой обстановки допускается использовать числовую характеристику, называемую уровнем звука (измеряется в дБ). В соответствии с [54] допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам

наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно [55].

В аудитории № 205 основными источниками шума являются кондиционер, компьютеры (охлаждение внутри системного блока, оптические приводы DVD-ROM).

В соответствии со спецификацией на компьютер DNS Office XL, уровень шума блока питания компьютера составляет 5 – 10 дБ, уровень шума охлаждающего устройства процессора 15 – 20 дБ, 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 дБ сверх фонового шума.

В рассматриваемой аудитории дополнительная звукоизоляция не требуется, так как предельное значение уровня шума не достигается.

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).

Защита от повышенных уровней шума осуществляется методами его снижения в источнике образования и на пути распространения, устройством экранов и звукопоглощающих облицовок, средствами индивидуальной защиты согласно [54,55].

5.1.3 Освещение

Недостаточная освещенность рабочей зоны также считается одним из факторов, влияющих на работоспособность человека. 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, соблюдения 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 [44].

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:

$$h_n = H - h_c = 350 - 35 = 315 \text{ см}; \quad (38)$$

-высота рабочей поверхности над полом: $h_{pn} = 75$ см;

-рассчитаем высоту светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{pn} = 315 - 75 = 260 \text{ см}. \quad (39)$$

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 $h = 2,6$ м не соответствует требованиям.

-расстояние между соседними светильниками: $L = 3,75$ см;

-расстояние от крайних светильников до стены: $l = 0,9$ см.

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

$$\frac{L}{3} = \frac{3,75}{3} = 1,25 \text{ см.} \quad (40)$$

–интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина, равная:

$$\lambda = \frac{L}{h}. \quad (41)$$

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

Рассчитаем оптимальное расстояние между светильниками:

$$L = \lambda * h = 1,4 * 2,6 = 3,64 \text{ м.} \quad (42)$$

Данная величина полностью соответствует настоящему расположению светильников.

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

$$\varphi = \frac{E_k * S * K_s * Z}{N * n} = \frac{200 * 20 * 1,5 * 1,1}{5 * 0,49} = 2793 \text{ Лм} \quad (43)$$

Нормируемая минимальная освещенность, согласно [44]: $E_n = 200$ Лм (разряд зрительной работы VI: очень малой точности);

–площадь освещаемого помещения: $S = 20 \text{ м}^2$;

–коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: $K_s = 1,5$ (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:

$$i = \frac{S}{h * (A+B)} = \frac{20}{2,6 * 10} = 0,78; \quad (44)$$

–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.

Для защиты от недостаточной освещенности рабочей зоны естественное освещение по своему спектру является наиболее приемлемым, но не всегда его оказывается достаточно. Это связано во многом с режимом работы. Обычно рекомендуется применять общее и комбинированное освещение. Нормы освещенности рабочего места соответствуют [44].

5.1.4 Электромагнитные поля

Основным вредным фактором при использовании ЭВМ является электромагнитное излучение от составляющих частей компьютера. Нормы вредных допустимых уровней (ВДУ) электромагнитного излучения ЭВМ установлены в документе [56], которые показаны в таблице 27.

Таблица 27. Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемых ПЭВМ

Наименование параметров		Величина допустимого уровня
Напряжённость электрического поля	В диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	25 В/м
	В диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	В диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	250 нТл
	В диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	25 нТл
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 В

Распространение электромагнитного поля (ЭМП) происходит с помощью электромагнитных волн, которые в свою очередь излучают заряженные частицы, молекулы и атомы. Вред электромагнитного излучения официально доказан и подтвержден соответствующими исследованиями ученых, поэтому по мере возможности нужно ограничивать его влияние на организм человека.

Экран и системные блоки ЭВМ также производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна соответствовать [57].

Повышенный уровень электромагнитного излучения может негативно влиять на организм человека, а именно приводить к нервным расстройствам, нарушению сна, значительному ухудшению зрительной активности, ослаблению иммунной системы, расстройствам сердечнососудистой системы.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

–увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);

–применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

В указанной аудитории излучение соответствует нормам [56,57].

5.1.5 Пожаробезопасность

В зависимости от характеристик веществ и материалов, находящихся в помещении, по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г и Д в соответствии с [45]. Рассматриваемое помещение относится к категории В, так как в нем содержатся твердые горючие вещества в холодном состоянии. Возможные причины возгорания:

–работа с открытой электроаппаратурой;

–короткие замыкания в блоках питания;

–несоблюдение правил пожарной безопасности.

В целях снижения риска возникновения пожара и минимизации возможного ущерба производятся профилактические мероприятия, которые подразделяются на организационно-технические, эксплуатационные и режимные. Организационно-технические мероприятия заключаются в проведении регулярных инструктажей сотрудников ответственным за

пожарную безопасность, обучении сотрудников надлежащей эксплуатации оборудования и необходимым действиям в случае возникновения пожара, паспортизацию веществ, материалов и изделий в части обеспечения пожарной безопасности, изготовление и применение средств наглядной агитации по обеспечению пожарной безопасности [46]. К эксплуатационным мероприятиям относят профилактические осмотры оборудования. Мероприятия режимного характера включают установление правил организации работ и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- содержание помещений в соответствии с требованиями пожарной безопасности;

- надлежащая эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электропитания, контроль нагрева оборудования);

- обучение производственного персонала правилам пожарной безопасности;

- наличие, правильное размещение и использование средств пожаротушения.

В помещении с электрооборудованием, во избежание поражения электрическим током, целесообразно использовать углекислотные или порошковые огнетушители. Данные огнетушители предназначены для тушения загораний различных веществ и материалов, электроустановок под напряжением до 1000 В, горючих жидкостей. Химические и пенные огнетушители не допустимы. Огнетушители следует располагать на защищаемом объекте в соответствии с требованиями таким образом, чтобы они были защищены от воздействия прямых солнечных лучей, тепловых потоков, механических воздействий и других неблагоприятных факторов (вибрация, агрессивная среда, повышенная влажность и т. д.). Они должны быть хорошо видны и легкодоступны в случае пожара. Предпочтительно размещать огнетушители вблизи мест наиболее вероятного возникновения пожара, вдоль путей прохода, а также около выхода из помещения. Огнетушители не должны

препятствовать эвакуации людей во время пожара. Согласно требованиям пожарной безопасности [45,46], на этаже находится 2 огнетушителя ОПЗ огнетушители переносные порошковые, лестничные пролеты оборудованы гидрантами, имеется кнопка пожарной сигнализации.

5.1.6 Электробезопасность

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электродуги, электромагнитного поля и статического электричества согласно [46]. Электрический ток, проходя через тело человека, производит тепловое, химическое и биологическое воздействие, тем самым нарушая нормальную жизнедеятельность. Работники, принимаемые для выполнения работ в электроустановках, должны иметь профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы.

Поражение электрическим током возникает при соприкосновении с электрической цепью, в которой присутствуют источники напряжения и/или источники тока, способные вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Обычно чувствительным для человека является пропускание тока силой более 1 мА. Кроме того, на установках высокого напряжения возможен удар электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в результате утечки тока или пробоя воздушного промежутка с образованием электродуги.

В рамках текущей работы не производились контакты с открытыми источниками электрического тока. Ток, протекающий в компьютерной периферии (компьютерная мышь, клавиатура), не представляет существенной опасности для здоровья человека. Согласно классификации, данная аудитория подходит под помещения 1 класса, в котором рабочие напряжения не превышают 1000 В [46, 47].

5.1.7 Радиационная безопасность

Повышенный уровень ионизирующих излучений в рабочей зоне. К опасным и вредным производственным факторам, связанным с повышенным уровнем ионизирующих излучений, относят следующие виды излучений [50]:

а) коротковолновое электромагнитное излучение (потоки фотонов высоких энергий) - рентгеновское излучением и гамма-излучение;

б) потоки частиц:

-бета-частиц (электронов и позитронов);

-альфа-частиц (ядер атома гелия-4);

-нейтронов;

-протонов, других ионов, мюонов и др.;

-осколков деления (тяжелых ионов, возникающих при делении ядер);

в) излучение, вызванное радиоактивным загрязнением (выше природного фона), в том числе загрязнением техногенными радионуклидами:

-радиоактивное загрязнение воздуха рабочей зоны (из-за наличия радиоактивных газов радона, торона, актинона, продуктов их радиоактивного распада, аэрозолей, содержащих радионуклиды);

-радиоактивное загрязнение поверхностей и материалов производственной среды, включая средства защиты работающих и их кожные покровы.

В результате воздействия ионизирующих излучений на организм человека нарушается нормальное течение биохимических процессов и обмен веществ. В зависимости от величины поглощенной дозы излучения и от индивидуальных особенностей организма. Вызванные изменения могут быть обратимыми или необратимыми. Любой вид ионизирующего излучения вызывает биологические изменения в организме как при внешнем облучении, когда источник облучения находится вне организма, так и при внутреннем облучении, когда радиоактивные вещества попадают внутрь организма.

В ходе выполнения научного исследования, предполагающего теоретические расчеты с использованием суперкомпьютера и не более, работы с источниками ионизирующего излучения не осуществлялись [50].

5.2 Аварийные ситуации

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 [58]. Есть два вида чрезвычайных ситуаций:

- техногенная;
- природная.

К техногенным ЧС можно отнести пожары, взрывы, диверсии, выбросы ядовитых веществ. К природным ЧС относятся природные катаклизмы. Наиболее вероятной техногенной ЧС являются пожары.

К опасностям несчастного случая относится внезапный и неуправляемый источник энергии: двигающийся предмет, неуправляемое движение или энергия.

Рассмотрим возможные аварийные ситуации в аудитории № 205 учебного корпуса № 3 ТПУ, а именно:

- возникновение пожара;
- удар электрическим током;
- падение с высоты собственного роста;
- падение с лестницы.

Мероприятия по предотвращению и ликвидации последствий вышеуказанных аварийных ситуаций представлены в таблице 28.

Таблица 28. Аварийные ситуации

№	Аварийная ситуация	Мероприятия по предотвращению	Мероприятия по ликвидации последствий аварийной ситуации
1	Падение с высоты соответственно го роста	<ol style="list-style-type: none"> 1. Содержание помещения в надлежащем порядке. 2. Ограничение рабочего пространства. 3. Своевременное проведение инструктажа. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Осмотреть или опросить пострадавшего; 2. если необходимо – вызвать скорую помощь; 3. остановить кровотечение, если оно имеется; 4. если есть подозрение, что у пострадавшего сломан позвоночник (резкая боль в позвоночнике при малейшем движении), необходимо обеспечить пострадавшему полный покой в положении лежа на спине до оказания квалифицированной медицинской помощи.
2	Падение с лестницы	<ol style="list-style-type: none"> 1. Установка поручней на лестницу. 2. Покрытие ступенек лестницы антискользящим покрытием. 3. Своевременное проведение инструктажа. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Вызвать скорую помощь; 2. остановить кровотечение, если оно имеется; 3. если есть подозрение, что у пострадавшего сломан позвоночник (резкая боль в позвоночнике при малейшем движении), необходимо обеспечить пострадавшему полный покой в положении лежа на спине до оказания квалифицированной медицинской помощи.
3	Удар электрическим током	<ol style="list-style-type: none"> 1. Заземление всех электроустановок. 2. Ограничение рабочего пространства. 3. Обеспечение недоступности 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Быстро освободить пострадавшего от действия электрического тока [49]; 2. вызвать скорую помощь; 3. если пострадавший потерял сознание, но дыхание сохранилось, его следует удобно уложить, расстегнуть

		<p>токоведущих частей аппаратуры.</p> <p>4. Своевременное проведение инструктажа.</p>	<p>стесняющую одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой;</p> <p>4. пострадавшему надо дать понюхать нашатырный спирт, сбрызнуть лицо водой, растереть и согреть тело;</p> <p>5. при отсутствии дыхания нужно немедленно делать искусственное дыхание и массаж сердца.</p>
4	Пожар	<p>1. Своевременное проведение инструктажа.</p> <p>2. Установление средств автоматического пожаротушения в помещениях.</p>	<p>1. Обесточить помещение, прекратить поступление воздуха;</p> <p>2. немедленно сообщить о пожаре дежурному или на пост охраны;</p> <p>3. по возможности принять меры по эвакуации людей, тушению пожара и спасению материальных ценностей.</p>

В данном разделе рассмотрены потенциальные аварийные ситуации, которые могут возникнуть при работе в аудитории № 205 учебного корпуса № 3. Рассмотрены мероприятия по предотвращению и ликвидации этих ситуаций, согласно [49,58].

5.3 Выводы по главе

В главе рассмотрены вредные и опасные факторы:

- микроклимат [51,52];
- шум [54,55];
- освещенность [44];
- пожароопасность [45,46];
- электробезопасность [47, 48];

- электромагнитное излучение [56,57];
- радиационная безопасность [50];
- вентиляция [52].

Причины возникновения и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные и аварийные ситуации, меры их предупреждения, меры ликвидации их последствий. Отдельно были рассмотрена радиационная безопасность работы и потенциальная опасность со стороны электромагнитного излучения.

Все средства защиты, предотвращения воздействия и методы минимизации факторов различных ситуаций описаны в соответствующих разделах главы.

Данная аудитория учебного корпуса отнесена к классу В по пожароопасности [45,46] и к 1 категории по электробезопасности [47,48].

Заключение

В данной работе представлены результаты изучения влияния концентрации серебра и водорода на атомную и электронную структуры соединения палладий–серебро–водород. Проведен обзор литературных источников для ознакомления с современным состоянием вопроса об атомной и электронной структурах соединений палладия с серебром и водородом. Представлены основные методы и приближения расчета атомной и электронной структур кристаллов, используемые в работе. Проведены процедуры оптимизации значений параметров кристаллической решетки и релаксации положений атомов в соединениях палладий–серебро и палладий–серебро–водород при различных соотношениях атомов палладия, серебра и водорода. Выполнены расчёты энергии связи водорода, плотности электронных состояний и распределения электронной плотности в соединениях палладий–серебро и палладий–серебро–водород в зависимости от концентрации серебра и водорода в палладии.

В работе установлено, что теплота образования соединения палладий–серебро является отрицательной величиной, то есть все исследуемые соединения Pd–Ag являются энергетически устойчивыми, при этом с ростом концентрации серебра в палладии теплота образования соединения уменьшается. Согласно результатам расчетов энергия связи водорода в соединении $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_{0,25}$ наибольшая из всех рассмотренных случаев. С увеличением концентрации водорода и серебра в палладии наблюдается уменьшение энергии связи водорода с металлами.

В соединениях $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ и $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_{0,25}$ с увеличением концентрации x серебра заметно растет объем областей пониженной плотности заряда в междоузлиях ГЦК решетки. В соединении $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ при увеличении концентрации серебра перенос электронного заряда от атомов серебра к атомам палладия растет. При увеличении концентрации водорода в палладии электронный заряд, переносимый от палладия к водороду, увеличивается, достигая максимального значения в соединении PdH. В чистом серебре также,

как и в чистом палладий атомы водорода с увеличением концентрации принимают все больше электронного заряда от атомов серебра. В соединениях $\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{H}_y$, $\text{Pd}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{H}_y$ и $\text{Pd}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{H}_y$ электронный заряд преимущественно уходит от серебра к водороду и в меньшей степени к палладию.

Согласно результатам расчетов плотности электронных состояний соединения $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{H}_y$, чем больше концентрация водорода в палладии и серебре, тем больше становится диапазон энергий гибридованных состояний металл-водород. Выявлено, что с увеличением концентрации водорода в палладии количество электронов проводимости на уровне Ферми уменьшается. В случае соединения палладий-серебро и серебра количество электронов проводимости на уровне Ферми практически не зависит от концентрации водорода.

Список используемых источников

1. Коротеев Ю. М., Гимранова О. В., Чернов И. П. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 5. – С. 842-846.
2. Товбин Ю. К., Вотяков Е. В. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия //Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – №. 7. – С. 1158-1160.
3. Kurokawa H. et al. Inhibition effect of CO on hydrogen permeability of Pd–Ag membrane applied in a microchannel module configuration //International journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39. – №. 30. – С. 17201-17209.
4. Ryi S. K. et al. Development of a hydrogen purifier with Pd-based composite membrane //Korean journal of chemical engineering. – 2010. – Т. 27. – №. 1. – С. 235-240.
5. Alazemi J., Andrews J. Automotive hydrogen fuelling stations: An international review //Renewable and sustainable energy reviews. – 2015. – Т. 48. – С. 483-499.
6. Lin Y. M., Rei M. H. Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor //Catalysis Today. – 2001. – Т. 67. – №. 1-3. – С. 77-84.
7. Kikuchi E., Uemiya S., Matsuda T. Hydrogen production from methane steam reforming assisted by use of membrane reactor //Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 1991. – Т. 61. – С. 509-515.
8. Shu J., Grandjean B. P. A., Kaliaguine S. Methane steam reforming in asymmetric Pd-and Pd-Ag/porous SS membrane reactors //Applied Catalysis A: General. – 1994. – Т. 119. – №. 2. – С. 305-325.
9. Verstraete M. J. et al. Structural and electronic properties of Ag– Pd superlattices //Physical Review B. – 2004. – Т. 70. – №. 20. – С. 205427.
10. Eisenhut B. et al. Growth and structure of Ag on Pd (111) studied by photoelectron forward scattering using a two-dimensional display-type analyzer //Physical Review B. – 1993. – Т. 47. – №. 19. – С. 12980.

11. Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowitz G. G. (ed.). Metal hydrides. – Elsevier, 2013.
12. Alefeld G., Völkl J. Hydrogen in metals I-Basic properties //Berlin and New York. – 1978. – T. 28.
13. Alefeld G., Völkl J. Hydrogen in metals II. – 1978. – T. 29.
14. Wipf H. et al. (ed.). Hydrogen in metals III: properties and applications. – Berlin : Springer, 1997. – C. 51-91.
15. Løvvik O. M., Olsen R. A. Density functional calculations on hydrogen in palladium–silver alloys //Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 330. – C. 332-337.
16. Coles B. R. The lattice spacings of nickel-copper and palladium-silver alloys //J Inst Met. – 1956. – T. 84. – C. 346-348.
17. Kittel C., McEuen P., McEuen P. Introduction to solid state physics. – New York : Wiley, 1996. – T. 8. – C. 105-130.
18. Chan J. P., Hultgren R. The thermodynamic properties of silver+palladium alloys //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1969. – T. 1. – №. 1. – C. 45-50.
19. Philipsen P. H. T., Baerends E. J. Relativistic calculations to assess the ability of the generalized gradient approximation to reproduce trends in cohesive properties of solids //Physical Review B. – 2000. – T. 61. – №. 3. – C. 1773.
20. Olsen R. A. et al. Direct subsurface absorption of hydrogen on Pd (111): Quantum mechanical calculations on a new two-dimensional potential energy surface //The Journal of chemical physics. – 1997. – T. 106. – №. 22. – C. 9286-9296.
21. Chan J. P., Hultgren R. The thermodynamic properties of silver+palladium alloys //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1969. – T. 1. – №. 1. – C. 45-50.
22. Lu Z. W., Wei S. H., Zunger A. Electronic structure of random Ag 0.5 Pd 0.5 and Ag 0.5 Au 0.5 alloys //Physical Review B. – 1991. – T. 44. – №. 19. – C. 10470.

23. Eichenauer W. FA Lewis: The Palladium Hydrogen System. Academic Press, London and New York 1967. 178 Seiten, 87 Abbildungen. Preis: 45 s. – 1967.
24. Volkl J. In. G. Alefeld, J. Volkl (Eds.) Hydrogen in Metals 1 //Topic in Applied Physics. – 1978.
25. Coles B. R. The lattice spacings of nickel-copper and palladium-silver alloys //J Inst Met. – 1956. – T. 84. – C. 346-348.
26. Hofer W. Sputtering by Particle Bombardment III, edited by R. Behrish and K. Wittmaack. – 1991.
27. Richter D., Hempelmann R., Bowman R. C. Dynamics of hydrogen in intermetallic hydrides //Hydrogen in Intermetallic Compunds II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. – C. 97-163.
28. Sicking G. EQUILIBRIUM AND KINETIC ISOTOPE EFFECTS. – Univ., Muenster, Ger., 1972.
29. Züchner H., Barlag H., Majer G. The existence of more than one jump process of hydrogen in palladium–silver alloys—an NMR study //Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 330. – C. 448-453.
30. Davis P. P. et al. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen diffusion in palladium-silver alloys //Journal of the Less Common Metals. – 1976. – T. 49. – C. 159-168.
31. Barlag H., Opara L., Züchner H. Hydrogen diffusion in palladium based fcc alloys //Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 330. – C. 434-437.
32. Ke X., Kramer G. J., Løvvik O. M. The influence of electronic structure on hydrogen absorption in palladium alloys //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – T. 16. – №. 34. – C. 6267.
33. Miedema A. R. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys //Journal of the less common metals. – 1973. – T. 32. – №. 1. – C. 117-136.
34. Blügel, S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – Vol. 31. – P. 85-129.

35. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // *Phys. Rev. B* – 2013. – Vol. 88. – № 8. – P. 085117(1-10).
36. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
37. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> (дата обращения: 02.02.2021).
38. Code: Bader Charge Analysis // Henkelman Group. University of Texas: сайт. URL: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/> (дата обращения: 01.08.2020).
39. Li Z. Y. et al. Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Т. 78. – №. 3. – С. 247-254.
40. Hale L. M. et al. Atomistic potentials for palladium–silver hydrides // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2013. – Т. 21. – №. 4. – С. 045005.
41. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200136071/> (дата обращения: 14.02.21)
42. ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200003003> (дата обращения: 15.02.21)
43. ГОСТ 12.1.003-83 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1) Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200291> (дата обращения: 15.02.21)
44. СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1) Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/871001026> (дата обращения: 15.02.21)

45. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, утв. приказом МЧС России от 09.12.2010 № 643). [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

46. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/9051953> (дата обращения: 03.03.2021)

47. ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200278> (дата обращения: 18.02.21)

48. ГОСТ Р 12.1.019-2017 ССБТ Электробезопасность Режим доступа: <https://beta.docs.cntd.ru/document/1200161238> (дата обращения: 19.02.21)

49. ГОСТ Р МЭК 61140-2000 Защита от поражения электрическим током. Общие положения по безопасности, обеспечиваемой электрооборудованием и электроустановками в их взаимосвязи. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200017996> (дата обращения: 05.03.2021)

50. СанПиН 2.6.1.2523-09 Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009 Режим доступа: <https://base.garant.ru/4188851/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33/> (дата обращения: 21.02.21)

51. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901704046> (дата обращения: 15.02.21)

52. ГОСТ 32548-2013 Вентиляция зданий. Воздухораспределительные устройства. Общие технические условия. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200110084> (дата обращения: 11.05.21)

53. СНиП 41-01-2003 Отопление, вентиляция и кондиционирование Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200035579> (дата обращения: 15.02.21)

54. ГОСТ 12.1.029-80 Средства и методы защиты от шума. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200292> (дата обращения: 15.02.21)

55. ГОСТ 12.4.026-76* Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные и знаки безопасности Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200003391> (дата обращения: 15.02.21)

56. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 О введении в действие санитарно-эпидемиологических правил и нормативов Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901865498> (дата обращения: 16.02.21)

57. ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200272> (дата обращения: 16.02.21)

58. ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200139176> (дата обращения: 11.03.2021)