

УДК 538.91:538.97

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ-ВОДОРОД:
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

И.В. Богданов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: iyb34@tpu.ru

**INTERACTION BETWEEN HYDROGEN ATOMS IN THE NICKEL-HYDROGEN SYSTEM:
FIRST-PRINCIPLE CALCULATIONS**

I.V. Bogdanov

Scientific Supervisor: Ph.D. L.A. Svyatkin

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

E-mail: iyb34@tpu.ru

Abstract. *An ab initio study of the reaction of hydrogen subsystem in the Ni-H system on the local impact modeled by shifting hydrogen atom from the octahedral site was conducted. The excess energy of system with displaced hydrogen atom and forces exerted to displaced and nearest atoms and their magnetic moment were calculated. It was shown that during the displacement of one hydrogen atom the considerable forces on the nearest hydrogen atoms appeared. Due to obtained data the existence of hydrogen subsystem and possibility of its excitation were established.*

Введение. Благодаря своим механическим свойствам никель и сплавы никеля используются на атомных электростанциях, в газовой и топливной промышленности. За счет высокой растворимости в никеле водород может достаточно быстро проникать и накапливаться в никеле, изменяя его механические свойства, снижая магнитные свойства металла, увеличивая параметры решётки, снижая пластичность металла [1]. В ходе исследования [2] было выявлено, что для образцов никеля, помещённых в кварцевую ячейку, температура, соответствующая максимуму десорбции водорода с поверхности вещества, смещена относительно температуры максимальной интенсивности для образца, помещённого в металлическую ячейку. Такой результат указывает на то, что водородная подсистема взаимодействует с электромагнитными полями, трансформируя энергию электромагнитных волн в энергию колебательного возбуждения подсистемы. Не менее интересен экспериментальный факт ускорения десорбции водорода в никеле при облучении образца пучком электронов с энергией меньше пороговой энергии дефектообразования [2]. Это может говорить о взаимодействии электронов с водородной подсистемой и её последующем возбуждении, при котором энергия электронов переходит в колебательную энергию водородной подсистемы. Причина возбуждения водородной подсистемы и описание процесса накопления энергии в ней может быть изучена с помощью первопринципных методов расчета электронного строения системы никель-водород. Смещая атома водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия,

вызванный взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль распределения электронной плотности в процессах возбуждения водородной подсистемы.

Целью данной работы является изучение влияния локального отклонения атома водорода относительно равновесного положения в междоузлии на состояние атомов водорода и никеля в системе Ni-H.

Экспериментальная часть. Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля, реализованного в программе ABINIT. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента (GGA) в форме Пердю, Берка и Эрнцера [3]. Расчетная ячейка представляла собой блок $2 \times 5 \times 1$ ГЦК ячеек никеля с атомами водорода, помещёнными в октаэдрические междоузлия одной из плоскостей (001) решётки. Эффект от столкновения электрона с атомом водорода моделировался в виде смещения одного из атомов водорода (H1 на рисунке 1) из равновесной позиции. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k -точек $5 \times 2 \times 10$ всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ.

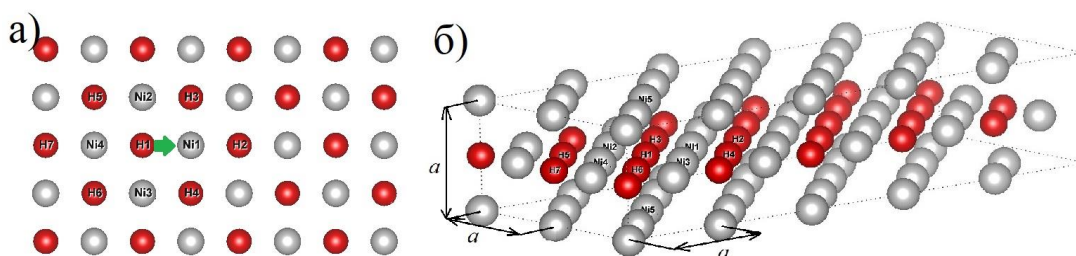


Рис. 1. а) Плоскость (001) ГЦК решетки никеля с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях;
б) расчётная ячейка системы $\text{Ni}_{40}\text{H}_{20}$

Результаты. Смещение атома водорода производилось в направлении ближайшего атома никеля Ni (зеленая стрелка от H1 к Ni1 на рис. 1а). Наличие пологого дна у потенциальной ямы (рис. 2 а), в которой находится атом водорода в междоузлии, указывает на то, что при смещениях атома водорода относительно равновесной позиции на расстояния величиной до 2% параметра решётки необходимо избыточной энергии $\sim 0,07$ эВ, однако эта величина более чем в два раза превышает энергию теплового хаотического движения kT при комнатной температуре. То есть, не смотря на пологость дна у потенциальной ямы комнатных температур недостаточно для таких отклонений атома водорода в направлении ближайшего атома никеля Ni.

Вследствие перераспределения электронной плотности на близлежащие атомы водорода и никеля действуют силы, стремящиеся вернуть систему в основное состояние и увеличивающиеся при росте отклонения водорода из равновесного положения. Значительные силы действуют на соседние по отношению к смещённому водороду атомы в водородной подсистеме: атом водорода, находящийся за ближайшим атомом никеля H2 и ближайшие атомы водорода H3, H4, H5 и H6. Атом водорода H2 испытывает наибольшее воздействие из всех атомов водорода, помимо смещаемого атома H1. При малых отклонениях атома водорода H1 силы, действующие на близлежащие водороды, близки по значению, но при увеличении величины смещения значения сил начинают заметно различаться. Существование значительных сил, действующих на несмещённые атомы водорода, указывает на

образование в системе Ni-H водородной подсистемы, возбуждающейся при наличии локальных воздействий. Силы, действующие на атомы никеля и водорода, сопоставимы по значению в следствие проявления третьего закона Ньютона.

Смещение водорода препятствует антиферромагнитному упорядочиванию системы: магнитные моменты атомов водорода, изначально намагниченных отрицательно (то есть ориентированный против оси z), увеличивается, в то время как положительный (то есть ориентированный по оси z) магнитный момент атомов никеля уменьшается. Отметим, что атомы, к которым приближается смещённый атом H1, имеют меньше магнитный момент, чем атомы, от которых атом H1 отдаляется.

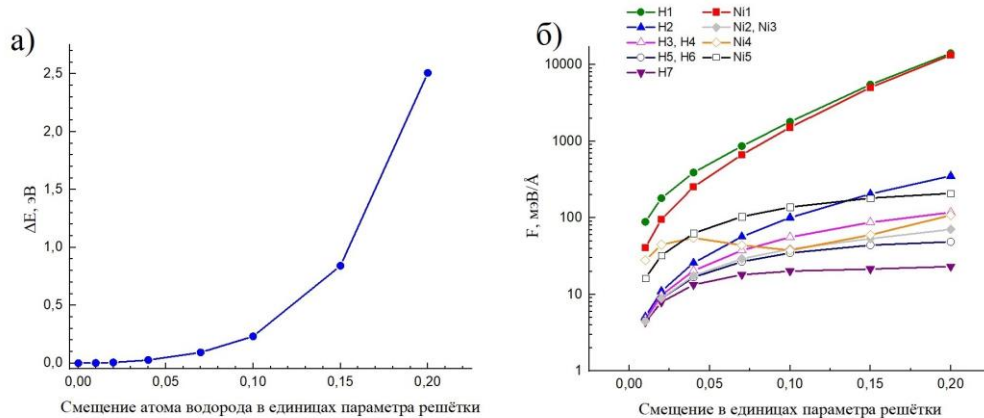


Рис. 1. а) Зависимость полной энергии системы от смещения атома водорода; б) зависимость значения сил, действующих на ближайшие по отношению к смещённому атому атомы от величины смещения

Заключение. В работе в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербилята были рассчитаны полные энергии ГЦК решетки никеля с атомами водорода, внедрённым в октаэдрические междоузлия в плоскости (001) и силы, действующие на атомы системы, в зависимости от величины смещения одного из атомов водорода. Результаты расчётов свидетельствуют о том, что атомы водорода в структуре никеля образуют подсистему, возбуждающуюся при наличии локальных воздействий. Было показано, что вследствие смещения атома водорода наблюдается снижение магнитных моментов на нем и атомов, в направлении которых производится смещение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omar A. El kebir, Andrzej Szummer Comparison of hydrogen embrittlement of stainless steels and nickel-base alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27. – P. 793-800.
2. Yu.I. Tyurin, V.S. Sypchenko, N.N. Nikitenkov, Hongru Zhang, I.P. Chernov Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 20223-20238.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.