

УДК 538.91:54-165.3

**Влияние распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr
на характер связи водород-металл**

Д.Б. Врублевский

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

**Influence of valence electron density distribution in Cr/Zr thin film
on hydrogen-metal bonding**

D.B. Vrublevskii

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

Abstract. We performed an *ab initio* study of the interaction of hydrogen atoms with the Cr surface and the Cr/Zr interface. The valence electron density distribution was obtained by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The presence of negatively charged Cr atomic layers on Cr surface and at Cr/Zr interface, as well as positively charged Zr atomic layers at Cr/Zr interface, was shown based on the results of Bader charge analysis; the presence of the electrical dipole moment is also noticed. It is found, that the hydrogen-metal bonds at Cr/Zr interface have a high degree of bond ionicity and the hydrogen-metal bonds on Cr surface have a high degree of bond covalency.

Key words: zirconium, chromium, hydrogen, first-principal calculation, Bader charge analysis

Введение

Циркониевые сплавы – одни из основных конструкционных материалов, из которых строятся функциональные части активной зоны реакторов с водяным охлаждением, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных параметров циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Вследствие использования воды в качестве теплоносителя материалы в активной зоне ядерного реактора подвергаются коррозии вследствие окисления и наводороживания, что влечёт деградацию циркониевых оболочек теплоделяющих элементов. Одно из возможных перспективных решений, предлагаемых для защиты изделий из циркония от окисления и наводороживания – хромовые покрытия, что обуславливает необходимость всестороннего исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1]. Целью настоящей работы является первопринципное изучение влияния распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr на характер связи водород-металл.

Экспериментальная часть

Для выполнения расчётов был применён аппарат теории функционала электронной плотности, реализованный в пакете программ ABINIT [2]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа. Расчётная суперячейка состояла из шестислойной плёнки Zr(002) из 42 атомов и двенадцатислойной плёнки Cr(111) из 48 атомов, а также слоя вакуума размером ~ 10 Å для предотвращения взаимодействия атомов соседних расчётных ячеек, её параметры a_{cell} и c_{cell} составляют 8,205 Å и 34,197 Å соответственно. Релаксация атомов металлов проводилась в трех атомных слоях на поверхности Cr и в ближайших к границе раздела трех атомных слоях Zr и Cr; атом H занимал либо октаэдрическое (O),

либо тетраэдрическое (Т) междоузлие. Релаксация считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 5 мэВ/Å.

Был проведён расчёт переноса заряда по Бадеру [3] на атомах поверхности и границы раздела Cr/Zr для чистых поверхности Cr и границы раздела Cr/Zr, а также для случаев, в которых атом водорода находился в наиболее энергетически выгодном положении на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr, определенные ранее в работе [4]. В каждом из рассмотренных случаев для поверхности Cr рассматривались атомы четырёх верхних слоёв, для границы раздела Cr/Zr – атомы четырёх слоёв Cr и четырёх слоёв Zr, ближайших к границе.

Результаты

Результаты расчёта переноса заряда Δq по Бадеру в единицах элементарного заряда представлены в таблице 1. Положительное или отрицательное значение величины Δq для иона указывает на перенос к нему избыточного положительного или отрицательного заряда соответственно. Слои плёнки Cr/Zr в таблице 1 пронумерованы следующим образом: на поверхности плёнки Cr индекс у обозначений L₁–L₄ указывает на номер атомного слоя, отсчитываемый от поверхности; у границы раздела индекс у обозначений Cr L₁–L₄ и Zr L₁–L₄ – на номер атомного слоя, отсчитываемый от границы раздела в Cr и Zr соответственно.

Таблица 1

Перенос заряда Δq по Бадеру в единицах элементарного заряда на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr

Поверхность с атомом H в положении Мост [4]					Чистая поверхность			
H	Cr L ₁	Cr L ₂	Cr L ₃	Cr L ₄	Cr L ₁	Cr L ₂	Cr L ₃	Cr L ₄
–0,61	–0,01	–0,20	0,27	0,10	–0,14	–0,21	0,26	0,09
	–0,16	–0,19	0,38	0,10	–0,13	–0,21	0,26	0,09
	–0,00	–0,00	0,27	0,09	–0,14	–0,21	0,26	0,09
	–0,18	–0,21	0,26	0,10	–0,14	–0,21	0,26	0,09
Граница раздела Cr/Zr с атомом H в положении Т1 [4]					Чистая граница раздела Cr/Zr			
H	Cr L ₁	Cr L ₂	Cr L ₃	Cr L ₄	Cr L ₁	Cr L ₂	Cr L ₃	Cr L ₄
–0,68	–0,22	–0,18	0,22	–0,03	–0,47	–0,18	0,16	0,09
	–0,57	–0,11	0,17	0,04	–0,57	–0,15	0,17	0,04
	–0,59	–0,13	0,17	0,03	–0,57	–0,17	0,17	0,04
	–0,39	0,01	0,22	0,03	–0,58	–0,17	0,17	0,03
	Zr L ₁	Zr L ₂	Zr L ₃	Zr L ₄	Zr L ₁	Zr L ₂	Zr L ₃	Zr L ₄
	0,21	–0,05	–0,03	–0,03	0,22	–0,01	–0,03	–0,04
	0,22	0,01	–0,04	–0,03	0,21	0,01	–0,03	–0,02
	0,31	0,01	–0,02	–0,04	0,22	0,00	–0,04	–0,04
	0,21	0,00	–0,03	–0,03	0,21	0,00	–0,03	–0,03
	0,75	–0,01	0,01	–0,03	0,77	–0,02	0,02	–0,03
	0,22	0,01	–0,03	–0,04	0,22	0,01	–0,03	–0,03
	0,20	0,05	–0,02	–0,01	0,20	0,06	–0,02	–0,01

Из полученных данных видно, что атомные слои хрома, близкие к поверхности и границе раздела, накапливают избыточный отрицательный заряд за счёт переноса к ним электронного заряда от ближайших атомных слоёв хрома и циркония, которые в свою очередь вследствие переноса заряда становятся положительно заряженными. Величина переноса заряда на атомах слоёв вблизи поверхности и границы раздела быстро уменьшается при отдалении от них: нейтральные атомы наблюдаются для плёнки Cr примерно в 4–5 атомных слоях от поверхности и границы раздела, для плёнки Zr – уже в подповерхностном слое. Такое перераспределение заряда создаёт дипольные моменты: один на поверхности Cr и два противоположно направленных на границе Cr/Zr.

Как на поверхности, так и на границе раздела наблюдается перенос отрицательного заряда к атому водорода, что обусловлено наличием области повышенной электронной плотности вокруг атома водорода в этом положении. Из того, что на поверхности атомы хрома также накапливают отрицательный заряд, следует, что связь H-Cr, образующаяся в положении Мост на поверхности хрома, близка по характеру к ковалентной, причём перенос электронного заряда к атому водорода осуществляется от трёх ближайших к нему атомов хрома, что и обуславливает высокую устойчивость этого положения. По-видимому, из-за того, что на поверхности Cr скапливается избыточный отрицательный заряд, атому водорода энергетически выгоднее заполнять свое 1s состояние путём обобществления электронов (за счёт гибридизации с состояниями металла) с атомами поверхности хрома, чем в его объеме.

Состояние атома H в положении T1 на границе раздела Cr/Zr отличается от состояния в положении Мост на поверхности Cr большей прочностью, как было показано нами ранее [4]. Это можно объяснить более высокой степенью ионности связи водорода в положении T1, так как рядом с атомом H, имеющим отрицательный заряд, равный $-0,68e$, расположен атом Zr из первого слоя, имеющий положительный заряд $+0,75e$. При этом наблюдается перенос электронного заряда к атому водорода от ближайших к нему атомов Cr подобно ситуации, наблюдаемой на поверхности хрома. Это, по-видимому, и способствует формированию на границе раздела наиболее прочной из рассмотренных в работе [4] связи водорода с металлами.

Заключение

Проведено первопринципное исследование распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr, расчёт и анализ переноса заряда в плёнке Cr/Zr по Бадеру. Установлено, что атомные слои хрома на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr накапливают отрицательный заряд, а атомные слои циркония на границе раздела Cr/Zr – положительный, отмечается возникновение дипольных моментов. Выявлено, что связь водород-металл на границе раздела Cr/Zr имеет более высокую степень ионности, чем на поверхности Cr, за счёт близости отрицательно заряженного атома водорода к положительно заряженным атомам циркония из ближайшего к границе раздела атомного слоя.

Список литературы

1. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – № 501. – P. 13–30.
2. Gonze X., Amadon B., Antonius G. et al. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments // Comput. Phys. Commun. – 2020. – Vol. 248. – P. 107042 (1–25).
3. Tang W., Sanville E., Henkelman G. Grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, № 8. – P. 084204.
4. Kudiiarov V.N. et al. Structural-phase transformations and evolution of defect structure under thermal influence and hydrogenation of Cr-coated E110 zirconium alloy // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Vol. 335. – P. 130494.