

**АТОМНАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–ВОДОРОД ПРИ РАЗЛИЧНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА**

У Мэняо

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 2113400552@qq.com

**ATOMIC STRUCTURE OF NICKEL–HYDROGEN SYSTEM AT DIFFERENT HYDROGEN
CONCENTRATIONS**

Wu Mengyao

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: 2113400552@qq.com

***Abstract.** The results of first-principle calculations of atomic structure of nickel–hydrogen system at different concentrations of hydrogen in nickel have been presented. The magnetic moment of the system, lattice parameters and dissolution energy of hydrogen in nickel have been calculated. At low hydrogen concentration, the minimal value of dissolution energy corresponds to octahedral coordination of hydrogen atoms. In addition, the displacement of hydrogen atoms in nearest interstitial sites of nickel lattice is energetically preferable.*

Введение. Взаимодействие водорода с переходными металлами является темой многочисленных исследований. Научный интерес, в частности, представляет взаимодействие водорода с никелем. Никель широко используется для изготовления защитных покрытий от коррозии в химически активных средах. Эти покрытия часто подвергается интенсивному воздействию водородом, в результате чего возникает их водородное охрупчивание. Для понимания особенностей взаимодействия водорода с никелем на микроскопическом уровне необходимо изучить атомную и электронную структуру системы никель–водород. Целью настоящего исследования явилось изучение из первых принципов атомной структуры системы никель–водород в зависимости от положения и концентрации примеси в никеле.

Метод и детали расчета. В работе в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных плоских волн, реализованными в пакете программ ABINIT [1], была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке чистого никеля и системы никель–водород. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении градиентного потенциала PBE [2]. Самосогласование считалось достигнутым, когда сходимости полной энергии составляла $\sim 0,03$ мэВ. Релаксация решетки считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 50 мэВ/Å. Набор k-точек составлял $7 \times 7 \times 10$ и $14 \times 14 \times 5$ для твердых растворов Ni_3H и Ni_4H , соответственно и $14 \times 14 \times 10$ для твердых растворов Ni_2H , NiH и NiH_2 .

В твердых растворах Ni_3H , Ni_4H и Ni_2H атом H размещался равномерно по кристаллу либо в тетраэдрических T, либо в октаэдрических O междуузлиях. В случае твердого раствора NiH_2 мы

рассмотрели ситуацию, когда атомы водорода занимает два ближайших друг к другу октаэдрических междоузлия ($Ni_4H_2^{Облиз}$). В твердом растворе NiH , водород размещался либо в октаэдрических междоузлиях ($Ni_2H_2^O$), либо в тетраэдрических междоузлиях (были рассмотрены две разные конфигурации $Ni_2H_2^T$ и $Ni_2H_2^{Тдиаг}$), либо в обоих междоузлиях одновременно ($Ni_2H^TH^O$). В случае твердого раствора NiH_2 были рассмотрены четыре конфигурации атомов водорода в решетке никеля ($Ni_2H_2^OH_2^T$, $Ni_2H_2^OH_2^{Тдиаг}$, $Ni_2H_3^TH_1^O$ и $Ni_2H_4^T$).

Результаты и выводы. Поскольку никель является по природе своей ферромагнитным материалом, то также представляет интерес исследование влияния водорода на магнитный момент никеля. В таблице 1 представлены параметры решетки и магнитные моменты всех рассмотренных систем. Отметим хорошее согласие рассчитанного магнитного момента никеля ($0,655\mu_B$) с результатами других расчетов [3]. Из таблицы видно, что рост концентрации водорода в никеле приводит к уменьшению его магнитного момента. В твердом растворе NiH магнитный момент обращается в ноль, т.е. твердый раствор NiH является парамагнитным. Полученные в работе параметры решетки чистого Ni хорошо согласуются с результатами других экспериментальных и теоретических работ [4,5]. Анализ результатов в таблице 1 показал, что при растворении водорода в никеле с относительной концентрацией $X = H/Ni = 0,125-0,5$ изменение параметров решетки металла составляет 0,7–8,6 %. При более высокой концентрации ($X \geq 1,0$) изменение параметров решетки более значительны: так, один из параметров решетки $Ni_2H_2^OH_2^T$ отличается от параметра решетки чистого Ni на 42,7%. Отметим, что в большинстве рассмотренных случаев наблюдается тетрагональное искажение решетки кристалла. Особенно ярко это проявляется в твердых растворах Ni_2H , NiH и NiH_2 , когда атом водорода находится либо только в тетраэдрических, либо и в тетраэдрических и в октаэдрических междоузлиях.

Таблица 1

Магнитный момент и параметры решетки системы $Ni-H$

Система	Параметры решетки	Магнитный момент ячейки, $e/Бор^3/атом$	Система	Параметры решетки	Магнитный момент ячейки, $e/Бор^3/атом$
Ni	$a = c = 3,525 \text{ \AA}$ $a = c = 3,522 \text{ \AA}$ [4] $a = c = 3,524 \text{ \AA}$ [5]	0,655 0,65 [3]	$Ni_2H_2^O$	$a = c = 3,729 \text{ \AA}$	0
Ni_8H^O	$a = b = 3,551 \text{ \AA}$ $c = 3,559 \text{ \AA}$	0,4825	$Ni_2H_2^T$	$a = b = 3,709 \text{ \AA}$ $c = 4,128 \text{ \AA}$	0
Ni_8H^T	$a = b = 3,570 \text{ \AA}$ $c = 3,560 \text{ \AA}$	0,4741	$Ni_2H_2^{Тдиаг}$	$a = b = 3,852 \text{ \AA}$ $c = 3,821 \text{ \AA}$	0
Ni_4H^O	$a = b = 3,597 \text{ \AA}$ $c = 3,555 \text{ \AA}$	0,3930	$Ni_2H^TH^O$	$a = 3,552 \text{ \AA}$ $b = 3,408 \text{ \AA}$ $c = 3,841 \text{ \AA}$	0
Ni_4H^T	$a = b = 3,588 \text{ \AA}$ $c = 3,645 \text{ \AA}$	0,3626	$Ni_2H_2^OH_2^T$	$a = b = 3,342 \text{ \AA}$ $c = 5,032 \text{ \AA}$	0
$Ni_4H_2^{Облиз}$	$a = b = 3,450 \text{ \AA}$ $c = 3,555 \text{ \AA}$	0,3153	$Ni_2H_2^OH_2^{Тдиаг}$	$a = b = 3,806 \text{ \AA}$ $c = 3,793 \text{ \AA}$	0
Ni_2H^O	$a = c = 3,638 \text{ \AA}$	0,2440	$Ni_2H_3^TH_1^O$	$a = 3,867 \text{ \AA}$ $b = 3,760 \text{ \AA}$ $c = 3,952 \text{ \AA}$	0
Ni_2H^T	$a = b = 3,618 \text{ \AA}$ $c = 3,828 \text{ \AA}$	0,1906	$Ni_2H_4^T$	$a = b = 3,852 \text{ \AA}$ $c = 3,841 \text{ \AA}$	0

В работе также рассчитана энергия растворения E_H водорода в никеле по формуле:

$$E_H = E(\text{Ni}_N\text{H}_m) - E(\text{Ni}_N) - \frac{m}{2} E(\text{H}_2),$$

где $E(\text{Ni}_N)$ и $E(\text{Ni}_N\text{H}_m)$ – полные энергии чистого Ni и твердого раствора Ni_NH_m с относительной концентрацией атомов водорода $X = m/N$, где N и m – количество атомов никеля и водорода, соответственно, в расчетной ячейке, $E(\text{H}_2)$ – энергия молекулы водорода. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

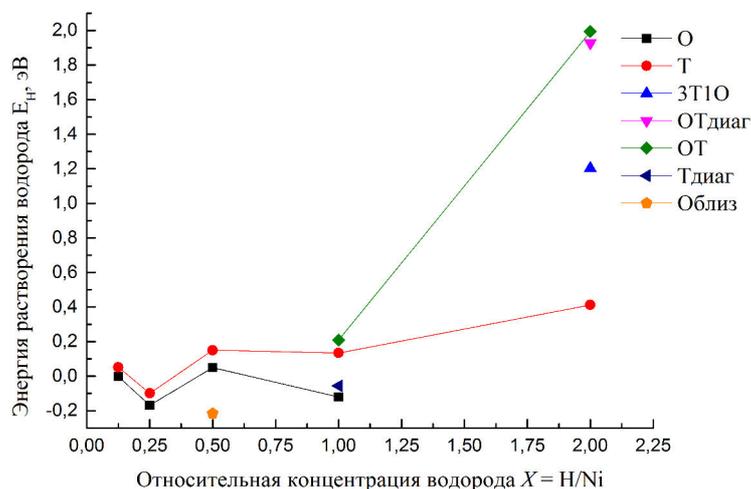


Рис. 1. Зависимость энергии растворения E_H водорода в никеле от концентрации и положения атомов водорода в решетке металла

Из рисунка 1 видно, что при относительной концентрации водорода в никеле от $X = \text{H}/\text{Ni} = 0,125$ до $X = 1,0$, ему энергетически выгодно занимать в решетке никеля октаэдрические междоузлия. При этих концентрациях энергия растворения водорода в никеле варьируется от -0,25 до 0,25 эВ. Отметим, что в твердом растворе Ni_2H при размещении атомов H в ближайших октаэдрических междоузлиях энергии растворения водорода минимальна из всех рассмотренных случаев. Т.е. атомам водорода при данной концентрации ($X = 0,5$) энергетически выгоднее занимать октаэдрические междоузлия ближайšie друг к другу ($\text{Ni}_4\text{H}_2^{\text{Облиз}}$), чем равномерно распределяться по объему кристалла (Ni_2H^0). Из рисунка 1 также видно, что растворение водорода в никеле до относительной концентрации $X = 2,0$ требует энергии от 0,35 эВ и выше. Минимальная энергия растворения в этом случае соответствует тетраэдрической координации атомов водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 21.12.16.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
3. Singh R., Kroll P. Structural, electronic, and magnetic properties of 13-, 55-, and 147-atom clusters of Fe, Co, and Ni: A spin-polarized density functional study // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 245404(1)-245404(12).
4. Janko A., Pielaszek J. Lattice spacing determination for the α and β phases of nickel-hydrogen and nickel-deuterium systems // Bull. Acad. Polon. Sci. – 1967. – Vol. 15. – P. 569–572.
5. Diabb J., Juárez-Hernandez A., Colas R., Castillo A.G., García-Sánchez E., Hernández-Rodríguez M.A.L., Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys. // Wear. – 2009. – Vol. 267. – P. 550–555.