

Особенности поведения водородной подсистемы в палладии при локальном воздействии



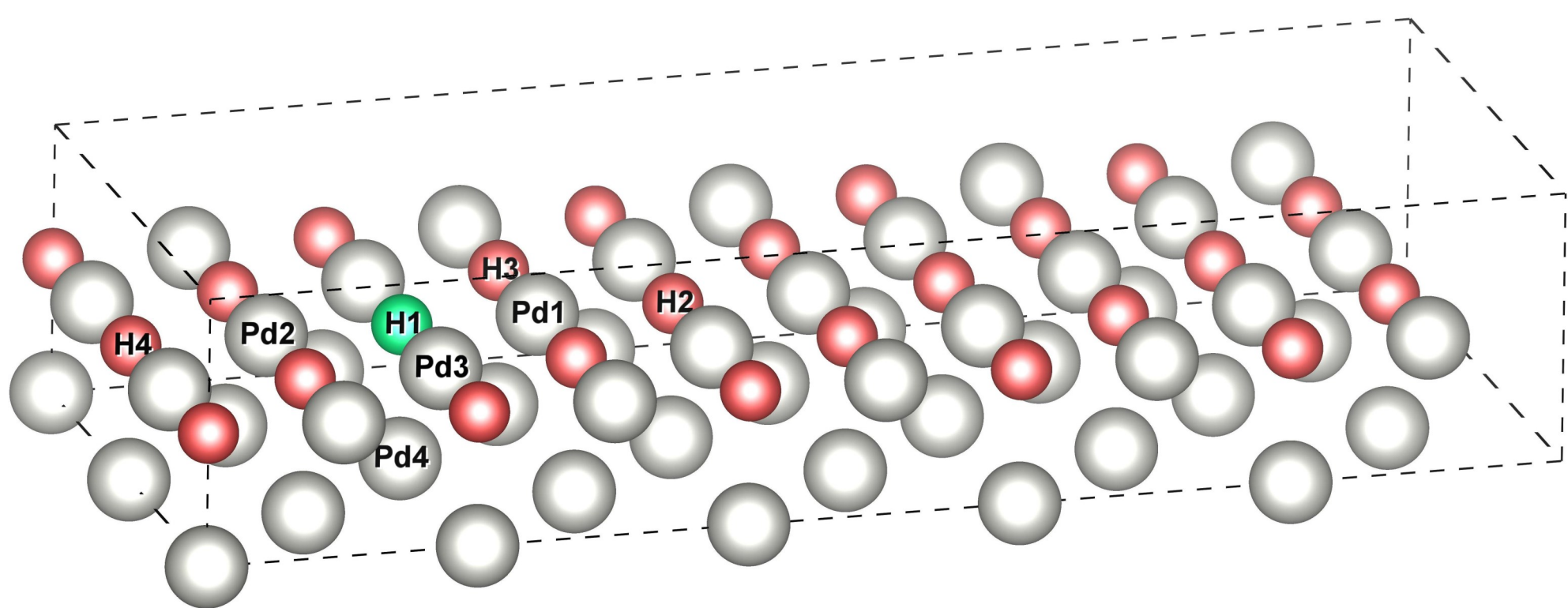
ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Л.Ю. Немирович-Данченко^{1,2}, Л.А. Святкин¹, И.П. Чернов¹
¹⁾ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*
²⁾ *Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия*

Введение

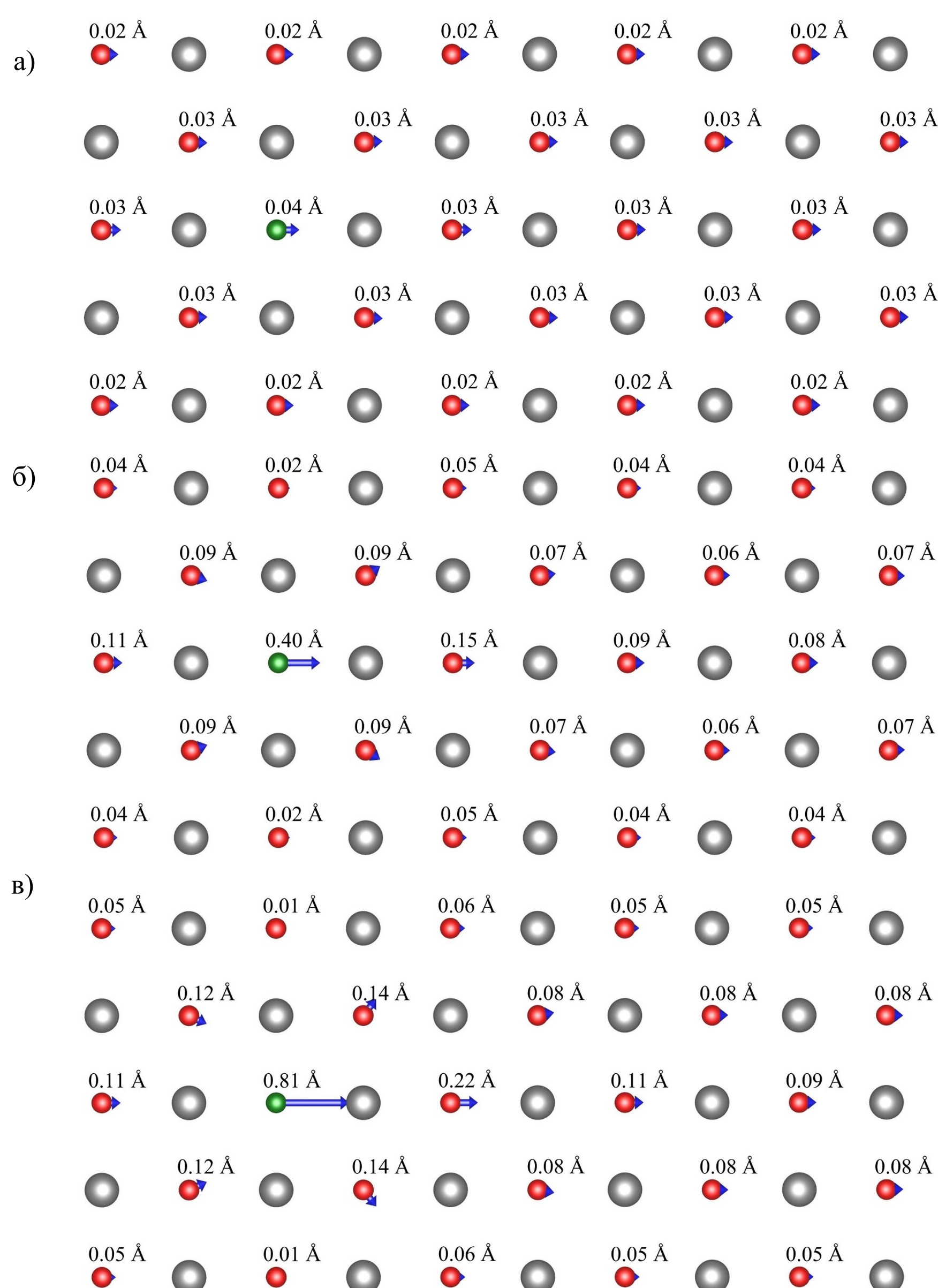
Радиационно-стимулированная миграция водорода в металлах и сплавах под действием гамма-квантов и нейтронов изучаются уже многие годы в связи с проблемой водородного охрупчивания материалов. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что изотопы водорода, занимая междоузельные положения в металле, образует собственную водородную подсистему. Энергия, вносимая в процессе радиационного воздействия, аккумулируется водородной подсистемой, в результате чего атомы изотопов водорода приобретают существенно большую энергию, по сравнению с атомами матрицы. В связи с тем, что энергия излучения в данном случае ниже порога образования дефектов, то её энергия полностью тратится на возбуждение электронной подсистемы атомов кристалла. Поэтому ключ к пониманию процесса возбуждения водородной подсистемы и её аккумулярующих свойств лежит в исследовании реакции электронной системы металл – водород на локальные воздействия излучения, вызывающие смещения водорода из положения равновесия. Целью настоящей работы является выявление особенностей реакции атомов водорода и палладия в системе Pd–H на локальное смещение атомов водорода из состояния равновесия в междоузлии.

Расчетная ячейка



Зеленый атом – атом водорода, смещаемый из центра междоузлия, серые атомы – атомы палладия, красные атомы – атомы водорода в октаэдрических междоузлиях

Смещения атомов

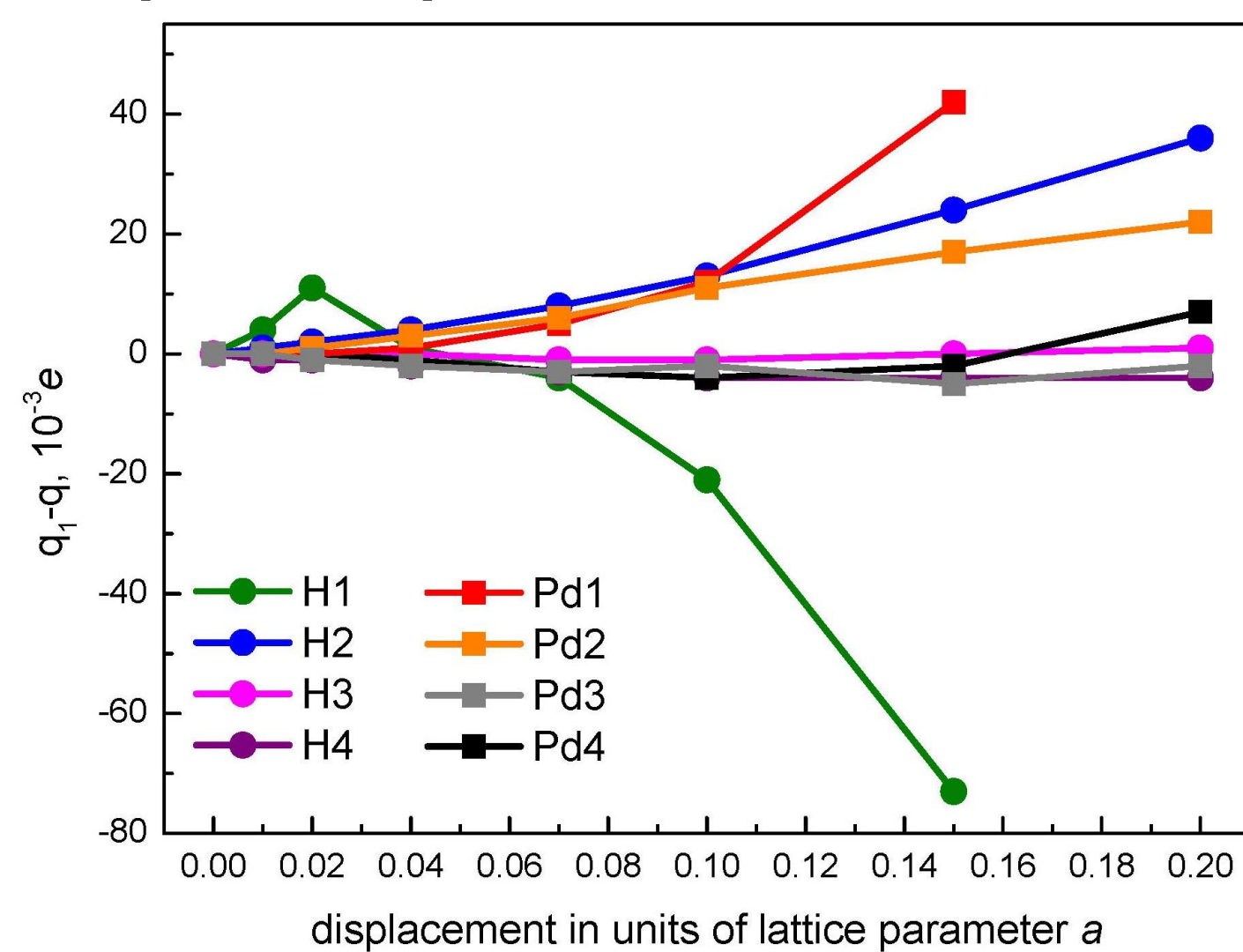


Направление и величина смещений атомов водорода в результате релаксации, обусловленной смещением атома H1 (зеленый атом) в сторону ближайшего атома палладия Pd1 на величину $0,01a$ (а), $0,10a$ (б) и $0,20a$ (в)

Метод и детали расчета

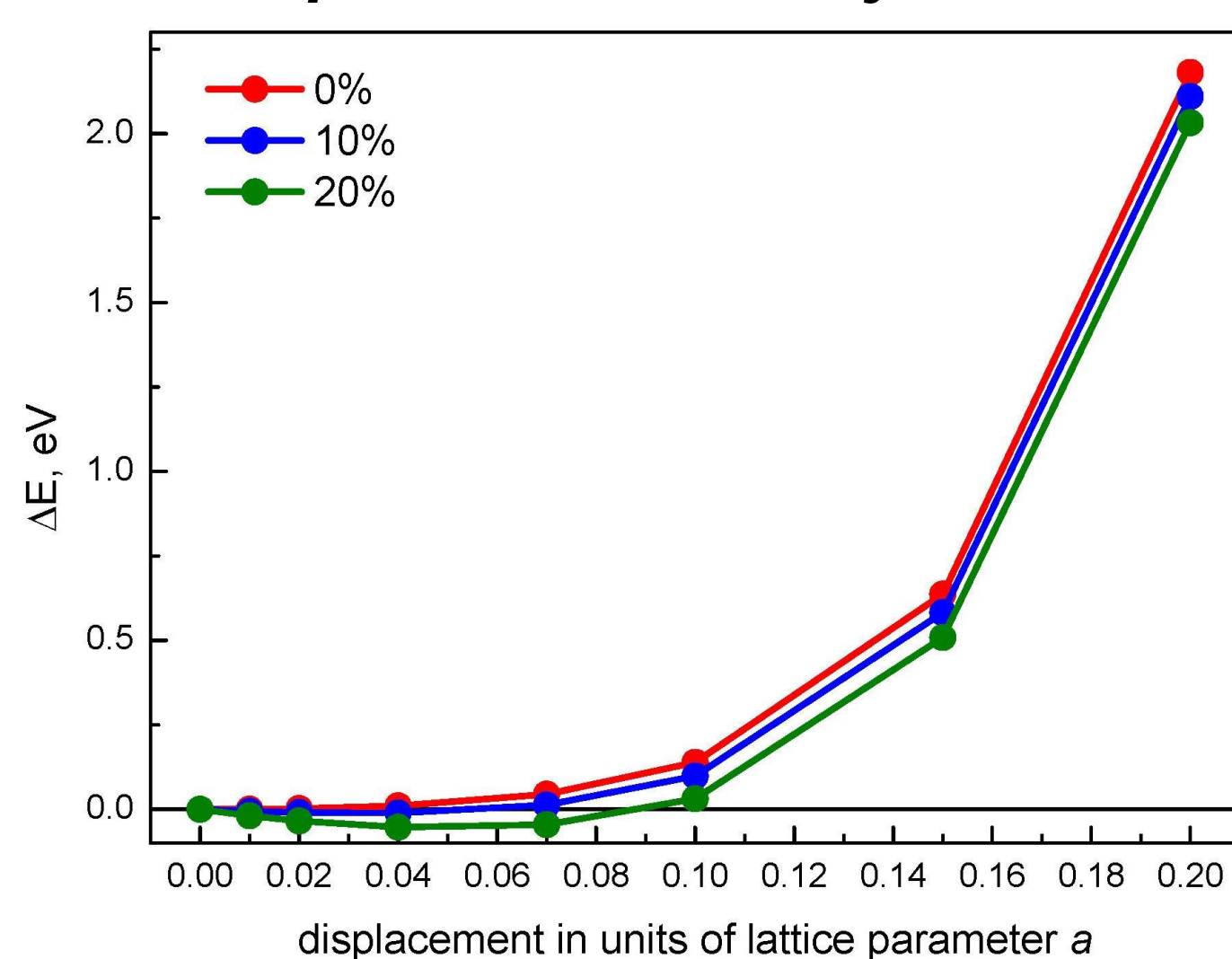
Оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий–водород проводились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербилта, реализованным в пакете программа ABINIT. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю–Бурке–Эрнцерхофа (PBE). Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 1 мэВ/Å . Для выяснения особенностей внешнего локального воздействия систему металл–водород, в частности, воздействия ускоренных электронов, использовалась модель, в которой атомы водорода заполняют все октаэдрические междоузлия в плоскости (002) ГЦК решетки палладия. Локальное воздействие моделировалось смещением одного из атомов водорода (атом H1) на различные расстояния из центра октаэдрического междоузлия в направлениях соседнего атома палладия (атом Pd1). По методу Бадера были рассчитаны перенос заряда и вычислены силы, действующие на атомы палладия и водорода в моделируемом неравновесном состоянии. Используемая в расчетах модель в силу краевых эффектов ограничена в исследовании эффективности внешнего воздействия только вдоль одного из кристаллографических направлений.

Перенос заряда



Перенос заряда на атомах H и Pd по Бадеру в зависимости от смещения атома водорода H1 в направлении атома Pd1. За ноль взято зарядовое состояние атомов водорода и палладия в положении равновесного состояния системы Pd–H (атомы водорода имеют избыточный электронный заряд в $0,047e$)

Профиль потенциальной ямы для атома водорода в октаэдрическом междоузлии



Профиль потенциальной ямы для атома водорода H2 в октаэдрическом междоузлии при размещении остальных атомов водорода в идеальных положениях (красная линия) и после релаксации всех атомов водорода в результате смещения атома H1 в сторону ближайшего атома палладия Pd1 на величину $0,10a$ (синяя линия) и $0,20a$ (зеленая линия).

Выводы

В работе изучена из первых принципов реакция электронной структуры системы Pd–H на локальное воздействие излучения, которое моделировалось смещением одного из атомов водорода из центра междоузлия в направлениях соседнего атома Pd. Последнее имитирует атомы отдачи водорода, возникающие при столкновении с ускоренными электронами. По методу Бадера были рассчитаны перенос заряда и вычислены силы, действующие на атомы палладия и водорода в моделируемом неравновесном состоянии. Расчеты показали:

- при смещении на величину порядка 5 % параметра решетки атом H натягивает на себя электронный заряд, а при смещениях более 5 % перенос электронного заряда осуществляется от смещенного атома водорода. Наибольший перенос заряда происходит к атомам, расположенным по линии смещения водорода. С увеличением смещения перенос заряда растет нелинейно.
- перенос заряда по Бадеру сопровождается возникновением сил между атомами водорода и, как следствие, увеличением их кинетической энергии и смещением атомов относительно их исходного положения. Установлено, что при малых смещениях атома H на величину 1 % от параметра решетки все окружающие его атомы водорода смещаются на величину $\sim 0,5\text{--}0,75\%$ от параметра решетки преимущественно в направлении исходного возмущения. Таким образом, малые возмущения могут передаваться с достаточно высокой эффективностью на расстояния нескольких параметров решетки.