



## Введение

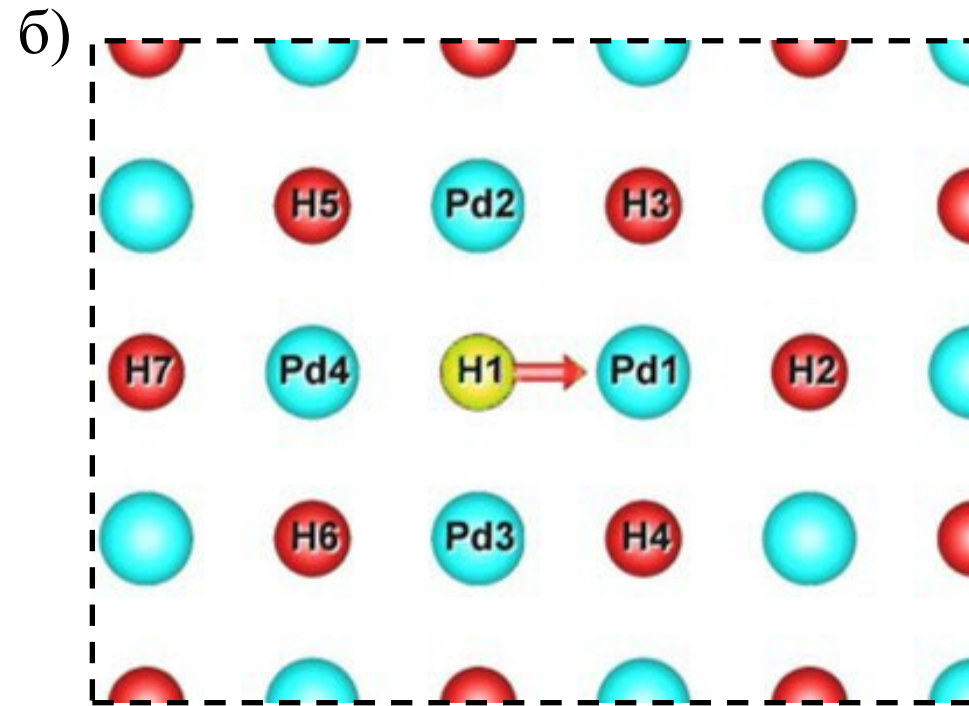
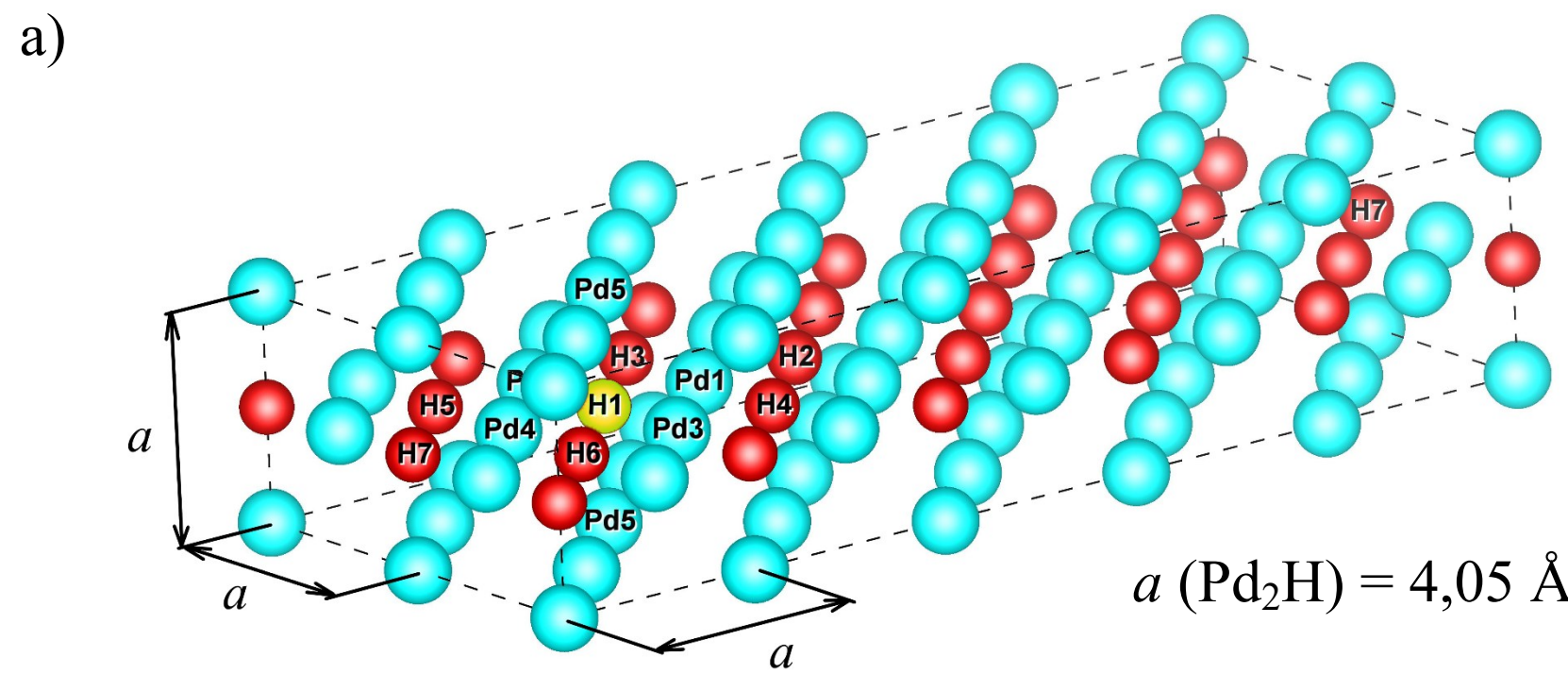
Палладий — один из наиболее изученных металлов, обладающих способностью к сорбции водорода. Его потенциал в качестве материала для хранения водорода стимулирует активные исследования системы Pd-H. В ходе экспериментов было показано, что при электрическом нагреве для образцов палладия температура пика выхода H на 205°C ниже, чем при линейном тепловом нагреве. По всей видимости водород в решётке палладия образует собственную водородную подсистему, способную к возбуждению. Причина возбуждения водородной подсистемы, а также механизм его переноса могут быть изучены с помощью первопринципных методов расчёта электронной структуры. Смещая атом водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия, вызванного взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль электронных гибридных металл-водородных состояний в процессах переноса возбуждений внутри водородной подсистемы. Целью данной работы является первопринципное исследование поведения электронных гибридных металл-водородных состояний при отклонении одного из атомов водорода относительно равновесного положения в междоузлии в ГЦК решетке палладия.

## Метод и детали расчета

Расчёты из первых принципов были выполнены 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 Пердью–Бурке–Эрнцехофа (PBE).

Расчётная ячейка представляла собой блок 2×5×1 ГЦК ячеек металла с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях одной из плоскостей (001) решётки. Эффект внешнего воздействия на атом водорода моделировался смещением одного из атомов водорода из равновесного положения в междоузлии. Были рассчитаны перенос заряда по Бадеру, силы, действующие на атомы металла и водорода в моделируемом неравновесном состоянии, ПЭС атомов системы, а также характеристики связей H-Pd и H-H: их прочность (CONP) и порядок (COBI).

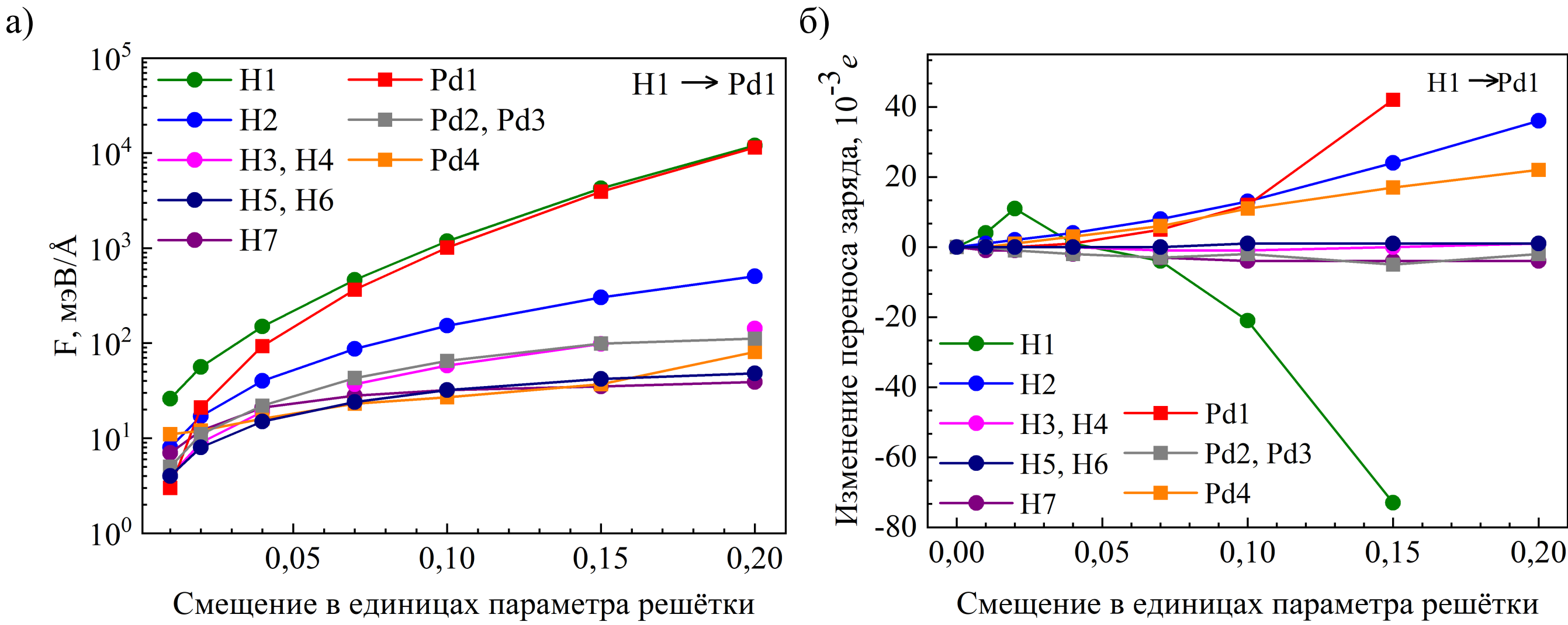
## Расчетная ячейка



(а) Расчётная суперячейка для системы Pd<sub>40</sub>H<sub>20</sub>. Атомы палладия обозначены голубыми шарами; Смещаемый атом водорода – зелёным шаром; Остальные атомы водорода – красными;  $a$  – постоянная ГЦК решётки

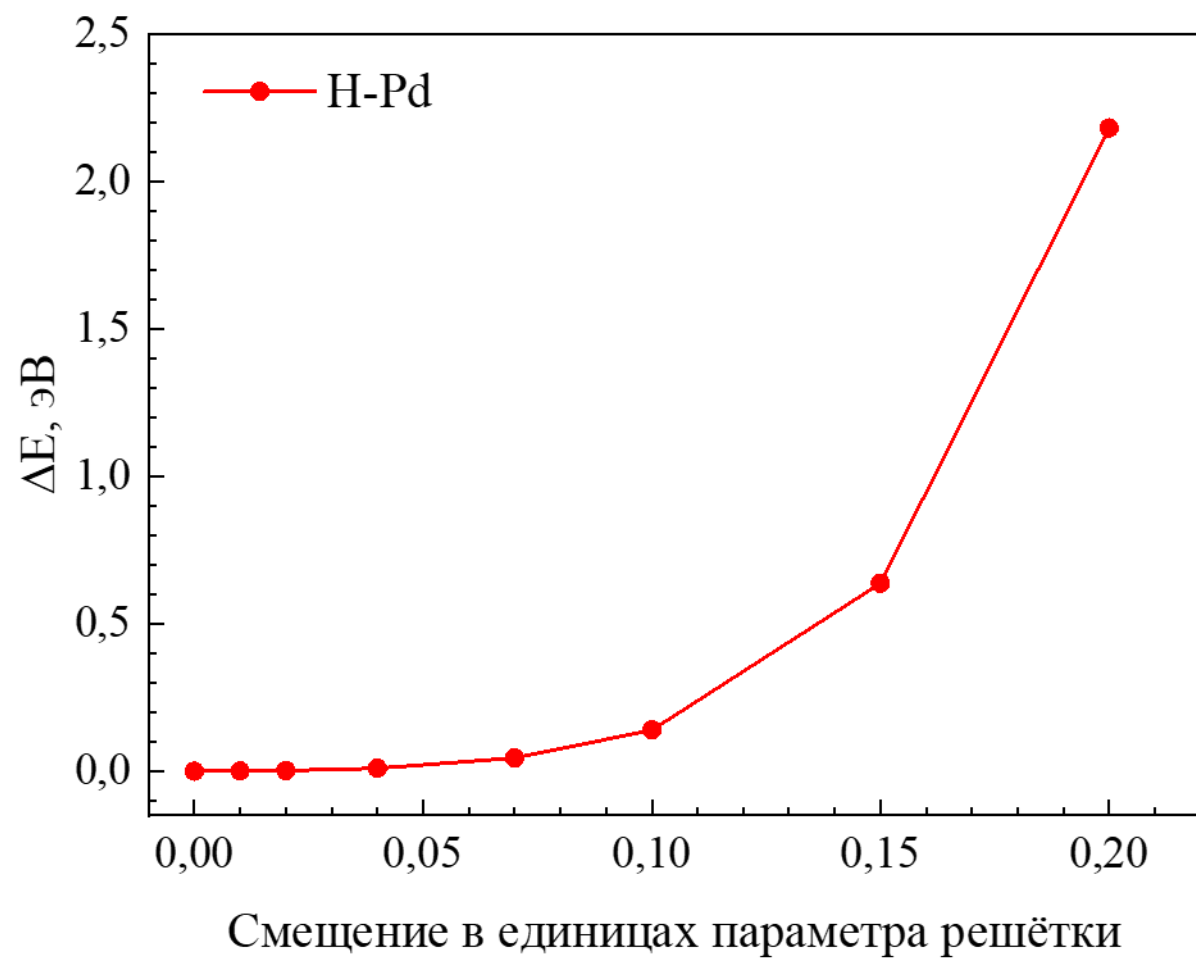
(б) Плоскость (001) ГЦК решетки палладия с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях. Стрелкой показано направление, в котором производилось смещение атома водорода H1

## Силы и перенос заряда, возникающие на атомах систем Pd-H



Зависимость значения а) сил и б) переноса заряда на близлежащих атомах водорода и палладия от величины смещения водорода H1 в системах Pd-H

## Профиль потенциальной ямы октаэдрического междоузлия

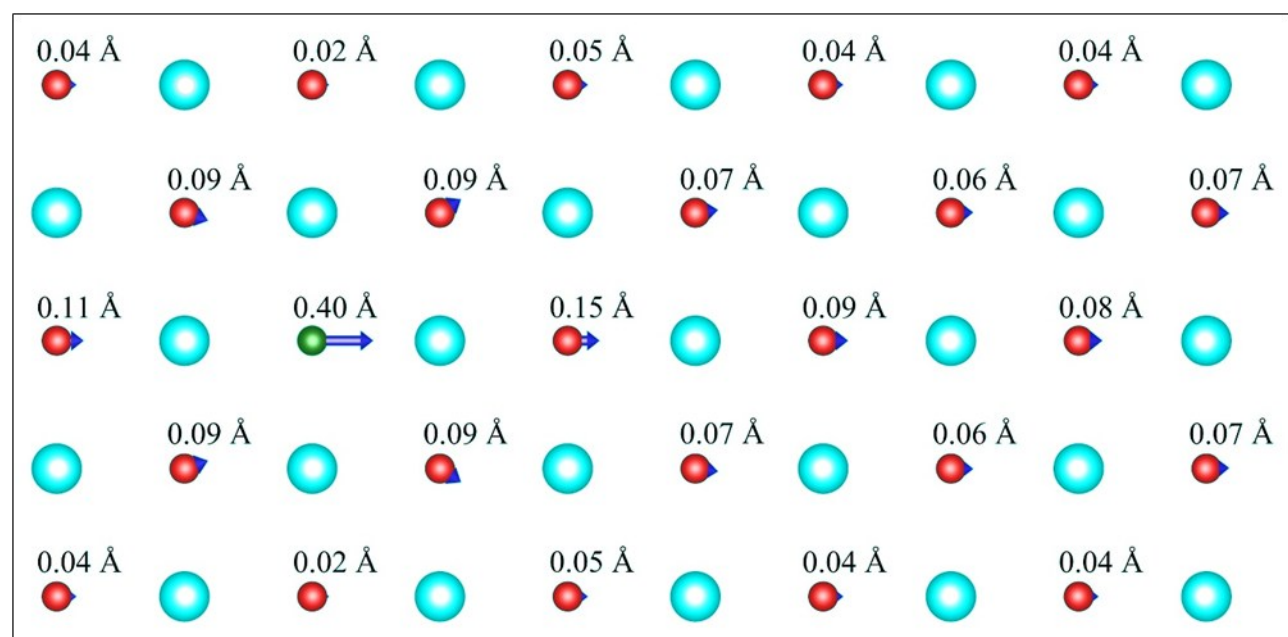


Зависимость полной энергии системы от величины смещения атома водорода H1 из центра октаэдрического междоузлия

## Механизм переноса возмущений внутри водородной подсистемы

Интегральные характеристики COBI и CONP связей Pd-H

| Связь  | Интегральная характеристика | Значение в отсутствие смещения | Изменение (смещение 0,04а, %) | Изменение (смещение 0,1а, %) |
|--------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Pd1-H1 | ICOBI                       | 0,1382                         | 42,14                         | 54,64                        |
|        | IpCONP, эВ                  | 1,079                          | 44,48                         | 127,8                        |
| Pd1-H2 | ICOBI                       | 0,1382                         | -1,953                        | -6,028                       |
|        | IpCONP, эВ                  | 1,079                          | -0,7359                       | -4,198                       |



Смещение атомов водородной подсистемы в результате локального воздействия

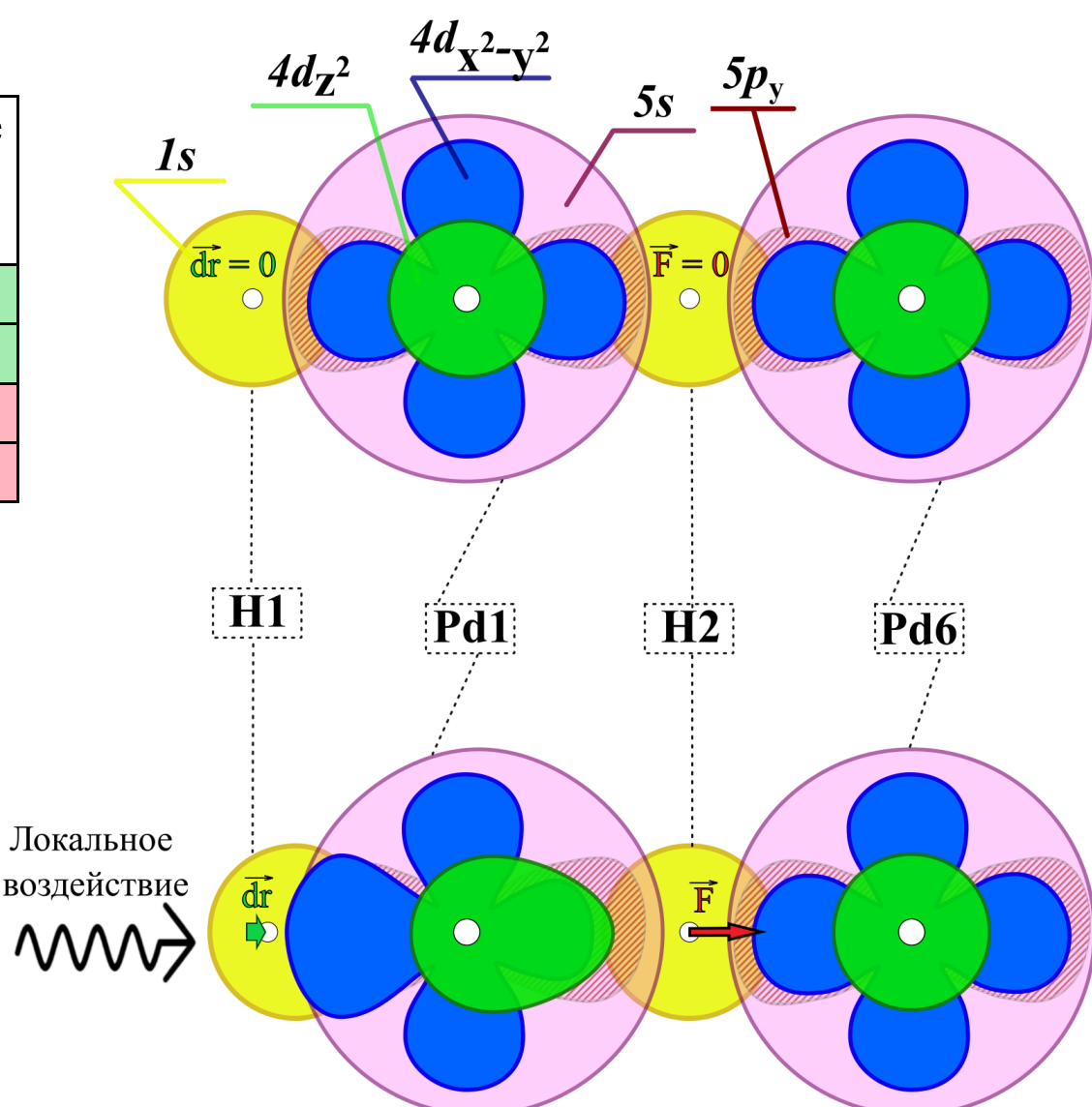


Схема переноса возмущений в электронной плотности при локальном воздействии

## Заключение

В работе изучена из первых принципов реакция валентной электронной плотности системы и атомной структуры Pd-H на локальное смещение одного из атомов водорода из центра октаэдрического междоузлия в направлении соседнего атома металла. Были рассчитаны перенос заряда по Бадеру, значения сил, действующих на атомы системы в неравновесном состоянии, плотность электронных состояний и характеристики связей Pd-H. Из результатов расчётов можно сделать следующие выводы:

- Возбуждение водородной подсистемы в Pd-H проявляется в виде возникновения на атомах H значительных сил в следствие пологого дна потенциальной ямы междоузлия, и перераспределения электронной плотности.
- Связь водорода с палладием в системе Pd-H осуществляется преимущественно за счет гибридизации  $s$  состояний водорода с  $d_{x^2-y^2}$  состояниями палладия. При смещении одного из атомов водорода эта связь упрочняется с ближайшим к нему атомом палладия за счет роста степени ее ковалентности, при этом связь этого атома Pd с другими атомами H ослабевает.
- Изменение прочностных характеристик связей Pd-H при осуществлении локального воздействия и наличие плоского дна у потенциальной ямы для H в октаэдрическом междоузлии приводят к распространению возмущений вдоль линии воздействия, проявляющемуся в виде смещения всех ближайших атомов H из положения равновесия.