

Н.А. Кулабухова, Г.М. Поletaев, М.Д. Старостенков, П.Д. Голубь
**Молекулярно-динамическое моделирование
примеси водорода в ГЦК металлах**

N.A. Kulabukhova, G.M. Poletaev, M.D. Starostenkov, P.D. Golub
**Molecular-dynamics Simulation of Hydrogen Impurity
in FCC Metals**

Методом молекулярной динамики рассчитаны структурно-энергетические характеристики примеси водорода в ГЦК металлах Pd, Ag, Al. Получена зависимость энергии абсорбции от концентрации водорода. Проведена апробация потенциалов связи Н–Н, параметры которых подобраны по экспериментальным данным энергии абсорбции и растворимости и характеристикам металлического водорода, рассчитанных с использованием первопринципных методов. Показано, что первая методика является предпочтительней.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металл, водород, абсорбция, энергия абсорбции, октаэдрическая пора, тетраэдрическая пора.

Введение. Взаимодействие водорода с металлами остается предметом интенсивного изучения на протяжении последнего столетия [1, с. 28]. С одной стороны, это обусловлено практическим интересом в использовании системы металл–водород: создание радиационно стойких материалов, создание фильтров для получения чистого водорода, в том числе для разделения изотопов, аккумуляция и хранение легких газов в металлах и сплавах; с другой – связано с нежелательным воздействием водорода на свойства материалов (охрупчивание, коррозия, распространение трещин) [2, с. 1158]. Вопрос об определении количества поглощенного водорода металлами представляет большой интерес по двум причинам: во-первых, включаемый в структуру металлов и сплавов водород изменяет их физико-химические и физико-механические свойства, во-вторых, позволяет дать оценку по использованию их в качестве накопителей. Водородонакопительные элементы на основе металлов уже используются для практического применения [3, с. 209].

Атомы водорода, обладая уникально малой массой и размерами по сравнению с другими атомами внедрения в металлах, имеют исключительно высокую диффузионную подвижность [4, с. 105; 5, с. 1107; 6, с. 721]. Несмотря на то, что водород вызывает деформацию металла (дилатационного характера), даже при больших концентрациях тип кристаллической решетки часто остается прежним, благодаря чему водородные воздействия на металл

The structure-energetic characteristics of the hydrogen impurity in FCC metals Pd, Ag, Al were calculated by the method of molecular dynamics. The dependence of absorption energy on the hydrogen concentration was defined. The authors made the approbation of potentials of bond Н–Н which parameters have been picked up on experiment data of absorption energy and solubility and on characteristics of metal hydrogen calculated using first principle methods. It is shown that first method is preferable.

Key words: molecular dynamics, metal, hydrogen, absorption, energy of absorption, octahedral hole, tetrahedral hole.

могут быть сравнительно «мягкими». Кроме того, зачастую после такого воздействия можно эвакуировать водород из металла без ухудшения свойств последнего. Это обстоятельство открывает возможность управляемого воздействия водорода на металлы, т.е. водородной обработки материалов [4, с. 105].

В настоящее время существует ряд экспериментальных методов исследования системы металл–водород. Но при этом результаты, полученные экспериментально, характеризуются, как правило, большим разбросом данных и не раскрывают природы многих процессов, обусловленных присутствием водорода в металле [1, с. 208; 4, с. 105; 7, с. 196; 8, с. 424]. В особенности это относится к металлам со слабой растворимостью водорода. Для получения детальной информации используют теоретические методы, среди которых можно выделить первопринципные методы [9, с. 385; 10, с. 256; 11, с. 157] и метод компьютерного моделирования с применением полуэмпирических потенциалов [12, с. 64; 13, с. 176; 14, с. 233; 15, с. 1993]. При этом большое число теоретических работ посвящено установлению особенностей взаимодействия одиночного атома водорода с металлической матрицей как основы для понимания многих физических эффектов, имеющих место в системах металл–водород.

Данная статья посвящена расчету методом молекулярной динамики структурно-энергетических

характеристик водородной подсистемы в ГЦК металлах Pd, Ag, Al при различной концентрации водорода.

Описание модели. Особое внимание исследователи уделяют системе Pd-H [1, с. 18; 2, с. 1158; 3, с. 10; 4, с. 105; 5, с. 1107; 6, с. 721; 7, с. 3; 8, с. 12; 9, с. 385; 14, с. 233; 15, с. 1993]. Известно, что палладий обладает исключительно высокой сорбционной способностью: при комнатной температуре один объем палладия может включать до ~900 объемов водорода [1, с. 380; 9, с. 385; 14, с. 233]. Вместе с тем большой интерес представляют исследования взаимодействия водорода и с другими металлами, которые условно можно разделить на две группы: со слабой растворимостью водорода (например, Cu, W, Ag, Al) и с хорошей растворимостью (например, Ni, Ti, Zr, Fe). В настоящей работе рассматривались три ГЦК металла с различной способностью растворения водорода: Pd, Ag, Al.

В качестве метода моделирования использовался метод молекулярной динамики. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались многочастичными потенциалами Клери-Розато [16, с. 22]. Потенциальная энергия i -го атома в этом случае находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)}. \quad (1)$$

Здесь A, p, q, ξ, r_0 – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами. Параметры потенциалов Клери-Розато были взяты из работы [16, с. 22]. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики [17, с. 1075; 18, с. 104; 19, с. 27].

Для описания взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла использовались парные потенциалы Морза:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} \left(\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2 \right). \quad (2)$$

Параметры потенциалов α, β, D для взаимодействий в системах Pd-H и Ag-H были взяты из работы [14, с. 233], а для системы Al-H рассчитаны с использованием данных, приведенных в работе [13, с. 176]. На рисунке 1 показаны графики используемых парных потенциалов.

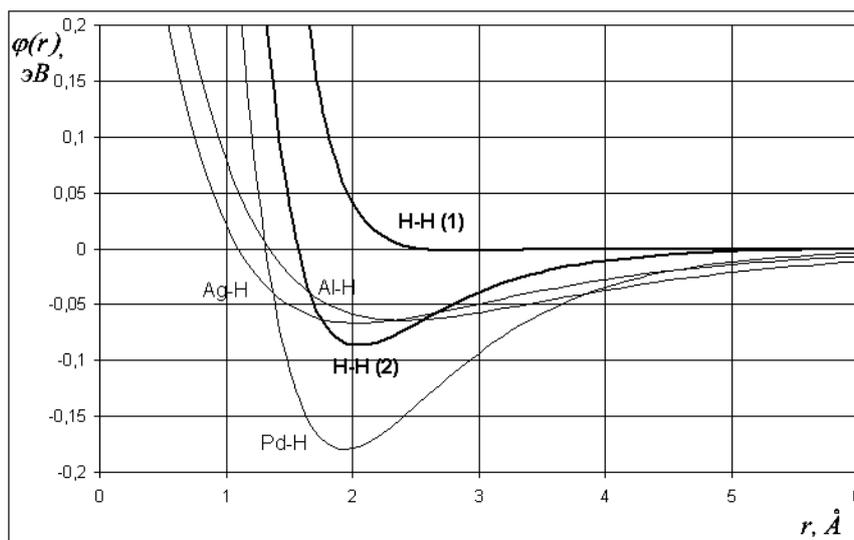


Рис. 1. Графики парных потенциалов для взаимодействий атомов водорода друг с другом и атомами металлов в системах Pd-H, Ag-H, Al-H. Взаимодействия H-H в системах Pd-H и Ag-H описывались потенциалом, обозначенным на рисунке H-H(1), для системы Al-H – потенциалом H-H(2)

На графике видно, что потенциалы, взятые из работ [13, с. 176; 14, с. 233] для связи H-H (на рисунке – 2 и 1 соответственно), значительно отличаются. Это отличие обусловлено принципиально разными подходами поиска параметров потенциалов. Параметры потенциала H-H(1) [14, с. 233] подбирались таким образом, чтобы получаемые в модели значения энергии абсорбции и растворимости водорода при различных температурах совпадали с экспериментальными данными. То есть параметры

подгонялись под эксперимент. Параметры потенциала H-H(2) [13, с. 176] (как, кстати, и в работе [12, с. 64]), наоборот, рассчитывались с использованием теоретических первопринципных расчетов. Они вычислялись по параметру решетки, модулю всестороннего сжатия и энергии связи кристаллического водорода с ГЦК решеткой, которые в свою очередь были рассчитаны в других работах методами ab initio. Следует заметить, что твердый монокристаллический водород с ГЦК решеткой

существует при температурах, близких к 0К, и чрезвычайно высоких давлениях – порядка 100 ГПа [20, с. 1223]. При давлении ниже этого значения образуется твердый молекулярный водород с ГПУ решеткой, в узлах которой располагаются молекулы H₂, имеющие относительно слабое взаимодействие друг с другом.

При моделировании взаимодействия атомов водорода с помощью парных потенциалов делается «допущение о локализации» атомов водорода. Длина волны де Бройля для атома водорода при низких температурах может быть соизмерима с параметром решетки кристаллической матрицы. Известно, что отличительной особенностью диффузии водорода (и гелия тоже) в металлах, по сравнению с другими атомами внедрения, является квантовый (подбарьерный) характер диффузии при низких температурах, проявляющийся в чистых кристаллах вплоть до комнатной температуры [5, с. 1107; 6, с. 721; 10, с. 256]. С ростом температуры и несовершенства кристаллической решетки металла вклад подбарьерной диффузии резко уменьшается, и в основном реализуются классические надбарьерные механизмы. При температурах выше комнатной диффузия водорода осуществляется практически надбарьерно [5, с. 1107; 6, с. 721; 10, с. 256]. Этот факт позволяет исследовать диффузию легких внедренных атомов классическим методом молекулярной динамики при достаточно высоких температурах.

Количество атомов в расчетных блоках в настоящей работе составляло 8400. На границы блоков были наложены периодические граничные условия. Шаг интегрирования по времени движения атомов в методе молекулярной динамики во всех экспериментах был равен 1 фс = 10⁻¹⁵ с. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю во избежание смещения всего расчетного блока в процессе эксперимента.

Результаты и обсуждение. Известно, что атом водорода в металлах находится в междоузлиях, и в процессе диффузии переходит из одного междоузлия в другое. В зависимости от типа решетки металла водород может занимать междоузлия различного типа, например, в ГЦК решетке водород преимущественно располагается в октаэдрических порах, реже в тетраэдрических [1, с. 18; 2, с. 1158; 3, с. 10; 4, с. 105; 5, с. 1107; 7, с. 196; 9, с. 385; 10, с. 256; 11, с. 57].

Энергия абсорбции водорода – это работа, которую нужно затратить, чтобы поместить один атом водорода в объем металла с учетом работы разрыва связи Н–Н в молекуле двухатомного водорода H₂ (энергия диссоциации) (как известно, водород в металлах находится в одноатомном состоянии). Энергия абсорбции рассчитывалась в работе по формуле

$$E_{ab} = (U_H - U_0) + \frac{1}{2} E_{diss}, \quad (3)$$

где U_0 – потенциальная энергия идеального кристалла металла; U_H – потенциальная энергия кристалла, содержащего атом водорода, с учетом релаксации атомной структуры; E_{diss} – энергия диссоциации молекулы водорода H₂ ($E_{diss} = 4,485$ эВ [15, с. 1993]). Для расчета величины U_H в расчетный блок вводился атом водорода, затем проводилась динамическая релаксация и после нее охлаждение до 0К.

В таблице 1 приведены полученные в модели значения энергии абсорбции водорода для рассматриваемых металлов при введении атома водорода в различные позиции кристаллической решетки: в октаэдрическую и тетраэдрическую поры, а также между двумя атомами металла вдоль плотноупакованного направления типа <110>. Последняя позиция представляет интерес при расчете энергии миграции водорода из одной октаэдрической поры в другую.

Результаты, представленные в таблице, хорошо согласуются с данными других авторов, полученными экспериментально: для Pd – 0,1 эВ [15, с. 1993; 21, с. 20], для Ag – 0,7 эВ [21, с. 20]; а также с теоретическими результатами, полученными «из первых принципов»: для Pd – 0,12 эВ [15, с. 1993], для Al – 0,46 эВ [11, с. 57]. Отрицательное значение энергии абсорбции для водорода в октаэдрической поре в Pd свидетельствует об экзотермическом характере поглощения водорода палладием, что имеет место и в реальном эксперименте.

Энергия абсорбции водорода в Pd, Ag, Al для различных позиций в ГЦК решетке, эВ

	Pd	Ag	Al
Октаэдрическая пора	-0,14	0,80	0,32
Тетраэдрическая пора	0,02	0,86	0,42
Между атомами вдоль <110>	0,14	0,90	0,48

С помощью данных, приведенных в таблице, можно оценить энергию миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в соседнюю как разность значений энергий абсорбции в позицию между атомами <110> и в октаэдрическую пору: Pd – 0,28 эВ, Ag – 0,1 эВ, Al – 0,16 эВ.

При повышении концентрации водорода в металлах энергия абсорбции, приходящаяся на один атом водорода, практически не изменялась для Pd и Ag, однако для Al, как видно из рисунка 2, сильно зависела от концентрации водорода, значительно уменьшаясь с ростом концентрации, достигая отрицательных значений вплоть до –0,8 эВ.

Для получения данных, отображенных на рисунке 2, после введения в расчетный блок определенного количества атомов водорода проводилась выдержка при температуре 300К продолжительностью 30 пс (3000 итераций), в течение которой атомы водорода мигрировали по кристаллической ре-

шетке металла. В завершение выдержки расчетный блок охлаждался до 0К и рассчитывалась энергия абсорбции.

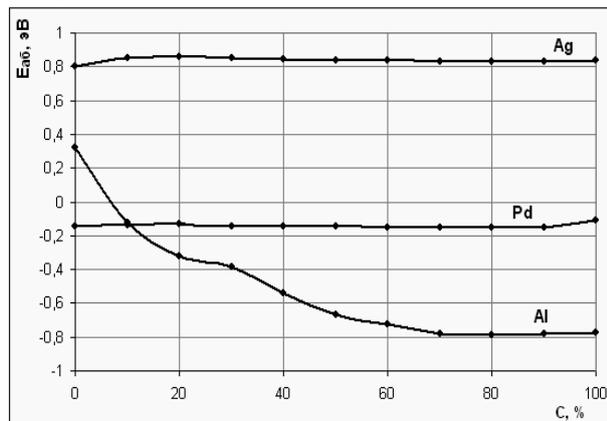


Рис. 2. Зависимость энергии абсорбции от концентрации водорода в металлах Pd, Ag, Al

Уменьшение энергии абсорбции с ростом концентрации для Al было вызвано относительно большой «ямой» потенциальной функции взаимодействия атомов водорода друг с другом (H–H(2) на рисунке 1). В связи с этим в процессе выдержки при температуре 300К атомы водорода стремились объединиться в коагулянты, как, например, на рисунке 3а. Данные коагулянты оставались стабильными вплоть до температуры 450К. Атомы водорода диффундировали в основном с поверхности на поверхность коагулянтов, причем легче отрывались те, которые находились в тетраэдрических порах. Соотношение атомов в октаэдрических и тетраэдрических порах в Al часто было близко к значениям 33 и 67% соответственно, т.е. на один атом водорода в октаэдрической поре приходилось два атома в тетраэдрической, что свидетельствует о плотном заполнении октаэдрических и тетраэдрических пор атомами водорода в коагулянтах.

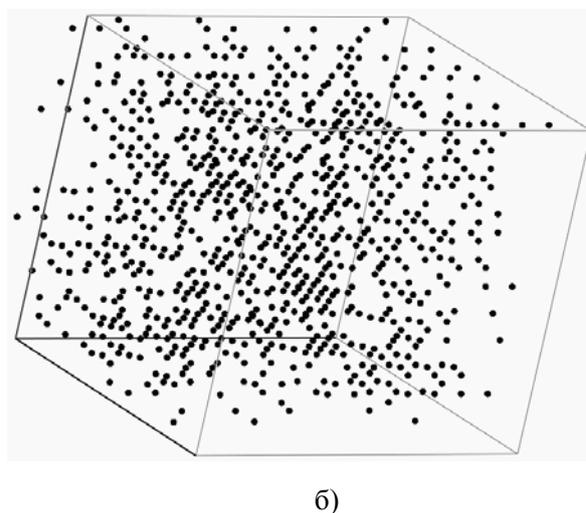
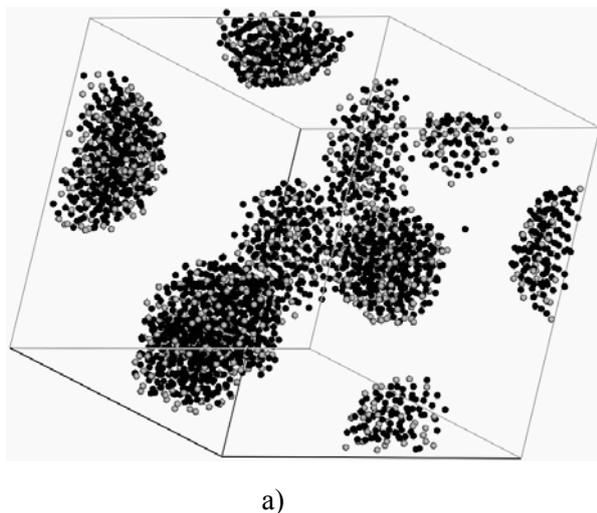


Рис. 3. Расположение атомов водорода в кристалле Al (а) и Pd (б) при концентрации 50% после выдержки при температуре 300К в течение 30 пс и последующего охлаждения до 0К. Показаны только атомы водорода

В Pd и Ag коагулянты не образовывались. Атомы водорода в результате диффузии располагались совершенно хаотически (рис. 3б), причем большинство в октаэдрических порах. Доля атомов водорода в октаэдрических порах при низких концентрациях в Pd, как правило, была не ниже 95%, в Ag – не ниже 75%. С ростом концентрации водорода эта доля повышалась.

Принципиальное отличие результатов, полученных для водородной подсистемы в Al, с одной стороны (коагулянты и уменьшение энергии абсорбции с ростом концентрации водорода), и в Pd, и в Ag, – с другой (хаотическое распределение атомов в октаэдрических порах кристалла и слабая зависимость энергии абсорбции от концентрации), объясняется, очевидно, отличием глубины ямы

потенциалов связи H–H в обоих случаях. Глубина ямы потенциала, используемого для описания связи H–H в системе Al–H (H–H(2) на рисунке 1) существенно больше, чем потенциала, описывающего связь H–H в системах Pd–H и Ag–H (H–H(1) на рисунке 1). Столь значительное отличие энергии связи атомов водорода друг с другом, получаемое при использовании разных потенциалов, вызвано принципиальным отличием подходов поиска их параметров. Как было сказано выше, потенциал для связи H–H для системы Al–H рассчитывался по данным, полученным из первых принципов для металлического ГЦК водорода (который стабилен только при температурах вблизи абсолютного нуля и гигантских давлениях). Для систем Pd–H и Ag–H потенциал связи H–H подбирался под эксперимен-

тальные данные по энергии абсорбции и растворимости.

Результаты, полученные для системы Al–H и заключающиеся в уменьшении энергии абсорбции с ростом концентрации водорода, вызывают сомнения. Действительно, если энергия абсорбции с ростом концентрации становится отрицательной (вплоть до $-0,8$ эВ), то Al должен хорошо абсорбировать водород, более того, сорбционная способность должна увеличиваться по мере растворения водорода в металле. Эксперимент свидетельствует об обратном: Al относится к металлам с плохой растворимостью водорода.

Заключение. Таким образом, расчет параметров полумпирических потенциалов взаимодействия

атомов водорода друг с другом в металлах с использованием характеристик (параметра решетки, модуля всестороннего сжатия, энергии связи) металлического водорода, полученных «из первых принципов», имеет недостатки, связанные, в частности, с завышением энергии связи атомов водорода друг с другом. Это приводит к уменьшению энергии абсорбции с ростом концентрации водорода и образованию коагулянтов.

Более предпочтительными, согласно полученным данным, являются потенциалы, параметры которых подобраны с учетом экспериментальных данных по энергии абсорбции и температурной зависимости растворимости.

Библиографический список

1. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М., 1981. – Т. 2.
2. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. Оценка влияния растворенного водорода на механические свойства палладия // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, №7.
3. Fukai Y. The metal-hydrogen system – basic bulk properties. – Berlin, 1993.
4. Гольцов В.А., Латышев В.В., Смирнов Л.И. Диффузия и растворимость водорода в металлах и упорядочивающихся сплавах // Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М., 1987.
5. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173, №10.
6. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, №7.
7. Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М., 1987.
8. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. V.A. Goltsov. – Donetsk, 2001.
9. Максимов Е.Г., Панкратов О.А. Водород в металлах // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 116, №3.
10. Кашлев Ю.А. Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах // Теоретическая и математическая физика. – 2005. – Т. 145, №2.
11. Липницкий А.Г., Лопатина О.В., Чернов И.П. Энергия и объем растворения водорода в ГЦК решетке алюминия // Известия ТПУ. – 2006. – Т. 309, №6.
12. Liu S.J., Shi S.Q., Huang H., Woo C.H. Interatomic potentials and atomistic calculations of some metal hydride systems // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330–332.
13. Zhou G., Zhou F., Zhao X., Zhang W., Chen N., Wan F., Chu W. Molecular dynamics simulation of hydrogen enhancing dislocation emission // Science in China. Series E. – 1998. – V. 41, №2.
14. Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y., Suzuki K., Takahashi M., Takami S., Kubo M., Itoh N., Selvaraj P., Miyamoto A. Monte Carlo simulation of hydrogen absorption in palladium and palladium–silver alloys // Catalysis Today. – 2003. – V. 82.
15. Christensen O.B., Ditlevsen P.D., Jacobsen K.W., Stoltze P., Nielsen O.H., Norskov J.K. H–H interactions in Pd // Physical Review B. – 1989. – V. 40, №3.
16. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. – 1993. – V. 48, №1.
17. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, №6.
18. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Определение энергии образования и миграции бивакансии в ГЦК металлах методом молекулярной динамики // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 7, №4.
19. Полетаев Г.М., Мартынов А.Н., Старостенков М.Д. Структура и энергия границ зерен кручения в ГЦК металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – Т. 7, №4.
20. Максимов Е.Г., Шилов Ю.И. Водород при высоких давлениях // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169, №11.
21. Lewis F.A. The Palladium–Hydrogen System // Platinum Metals Rev. – 1982. – V. 26, №1.