

На правах рукописи

Морозов Альберт Юрьевич

**Зарядовое состояние и диффузия водорода в икосаэдрических
квазикристаллах**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2007

Работа выполнена на кафедре теоретической физики в Московском Государственном Технологическом Университете «Московском Институте Стали и Сплавов», г. Москва

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
доктор физико-математических наук,
профессор

Исаев Эйваз Исаевич

Векилов Юрий Хоренович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор, МИСиС
кандидат физико-математических
наук, МГУ

Калошкин Сергей Дмитриевич

Авдюхина Валентина Михайловна

Ведущая организация:

ОАО НПО «Композит», г. Королев, Московской области

Защита состоится «15» ноября 2007 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 Московского Государственного Технологического Университета «Московского Института Стали и Сплавов» по адресу: 119049 г. Москва, Ленинский проспект, д.4, аудитория 436.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Московского Государственного Технологического Университета «Московского Института Стали и Сплавов».

Автореферат разослан «_____» _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Доктор физико-математических наук,
профессор

Мухин С. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Истощение запасов углеводородных ресурсов, используемых для получения энергии и загрязнения окружающей среды, настоятельно диктует поиск новых и более надежных чистых источников энергии. Использование водорода в качестве источника энергии рассматривается одним из приоритетных направлений. Одной из проблем для этого является создание безопасных хранилищ водорода. Некоторые твердые тела могут поглощать достаточно много водорода (например, MgH_2 , аланиты и т.д.), но для его извлечения требуется большие затраты энергии. Характеристики используемых сейчас соединений сплавов Fe-Ti неудовлетворительны, поскольку число атомов на один атом металла (Н/М) небольшое и сам материал является взрывоопасным. Альтернативой вышесказанным материалам могут служить квазикристаллические сплавы на основе Ti, где на один атом металла приходится почти 2 атома водорода. Кроме того, водород в этих сплавах достаточно легко десорбируется при приложении небольших давлений и температур. Поэтому достаточно интересно и актуально исследование электронной структуры зарядового состояния и диффузии водорода в икосаэдрических квазикристаллах на основе Ti.

Целью работы является определение зарядового состояния водорода в квазикристаллах на основе Ti, и изучение скорости диффузии атомарного водорода в квазикристаллах на основе Ti.

В работе изучается заряд на атомах водорода и металла в икосаэдрических квазикристаллах на основе титана $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Ni}_{13}$, $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Hf}_{13}$, $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ и $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Cu}_{13}$ при различных соотношениях Н/М, а также диффузия водорода в этих объектах.

Научная новизна работы заключается в том, что получены распределения заряда атомов водорода и атомов металлов в икосаэдрических

квазикристаллах $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Ni}_{13}$, $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Hf}_{13}$, $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ и $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Cu}_{13}$ при различных соотношениях Н/М и соответствующая информация о диффузии атомарного водорода.

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты можно использовать для прогнозирования характера поведения водорода внутри квазикристаллов при загрузке их водородом с различными соотношениями Н/М. Анализировать перераспределение зарядовой плотности металл – водород и металл – металл, особенности диффузии водорода в квазикристаллах, тем самым подбирая наиболее выгодные для хранения и скорости загрузки/выгрузки водорода квазикристаллические материалы.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались:

1. Proc. of scientific and applied conference of Russian material engineers: making of new subjects with adjusted properties, (Ershovo, November 2004,)
2. 9th International Conference on Quasicrystals, (Ames IA 50011, USA, 22 – 26 May, 2005)
3. Diffusion in solids: Past, present and future (DiSO – 05), (Moscow, 23 – 27 May, 2005)
4. Вторая российская конференция: «Физические проблемы водородной энергетики», (Санкт-Петербург, 21 – 23 ноября, 2005)
5. Second International Symposium on Hydrogen in Matter (ISOHIM), (Uppsala, Sweden, 13 – 17 June, 2005)
6. Ψ_k -2005 Workshop, (Schwabish-Gmund, Germany, September 17 – 21 September, 2005)
7. Aperiodic-2006, (Zao, Japan, 17 – 22 September, 2006)

8. 2-е Всероссийское совещание по квазикристаллам, (Москва, 8 – 9 июня, 2006)
9. Electron Microscopy and Multiscale Modeling (EMMM-2007), (Moscow, 3 – 7 September, 2007)

Объем и структура диссертации.

В главе 1 кратко рассматриваются текущие проблемы современной энергетики и возможности использования водорода в качестве топлива, классификация топливных элементов. Обсуждается использование квазикристаллов, как накопителей водорода, их преимущества и недостатки по сравнению с гидридами металлов.

В главе 2 описана методика расчетов из «первых принципов», при помощи пакета программ CPMD (молекулярная динамика Кара-Паринелло). Представлена «принципиальная схема» метода CPMD. Рассмотрены схемы расчета заряда по Хершфилду (по распределению плотности атомных зарядов с атомными весами), анализ распределения заряда по орбиталям по Малликену (по плотности перекрытия линейных комбинаций атомных орбиталей - ЛКАО), схема молекулярной динамики в приближениях Борна – Оппенгеймера и Кара-Паринелло, расчет коэффициента диффузии по данным, полученным из молекулярной динамики.

В главе 3 представлены начальные данные для расчетов и представлены результаты расчетов, а именно:

1. Зарядовое состояние водорода и атомов металла в икосаэдрических квазикристаллах $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ при различных Н/М.
2. Тенденция изменения заряда водорода и атомов металла в икосаэдрических квазикристаллах $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ при различных Н/М.

3. Анализ диффузии атомов водорода в икосаэдрических квазикристаллах $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. «Проблемы современной энергетики». В этой главе кратко рассматриваются твердотельные хранилища водорода, их преимущества по сравнению, например, с сосудами высокого давления (газовые баллоны). Далее рассматриваются квазикристаллы, методы описания их структуры и физические свойства. Квазикристаллы — одна из форм организации структуры твёрдых тел, характеризующаяся осями симметрии, запрещенными в классической кристаллографии для периодических структур, и наличием аperiодического дальнего атомного порядка. Физические свойства квазикристаллов не похожи на физические свойства обычных кристаллических и аморфных сплавов. Сопротивление квазикристаллов намного больше сопротивления обычных металлов и увеличивается при уменьшении температуры. Для квазикристаллов характерны низкие коэффициент трения и поверхностное натяжение, высокие прочность, твёрдость, износостойкость, коррозионная стойкость.

Далее рассматривается возможность и особенности использования икосаэдрических квазикристаллов на основе Ti в качестве накопителей водорода. Квазикристалл, который, по сути, имеет бесконечный период решетки, может быть рассмотрен как структурный предел последовательности рациональных аппроксимант (периодических объектов с локальной икосаэдрической структурой) с увеличивающимся периодом. Структура 1/1 аппроксиманты $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ основана на кластере Бергмановского типа, насчитывающем 45 атомов. Этот кластер состоит из двух различных оболочек (Рис. 1). Первая – внутренняя оболочка, представляет собой искаженный икосаэдр, вершины которого заняты атомами Ti, а в центре икосаэдра находится атом Ni.

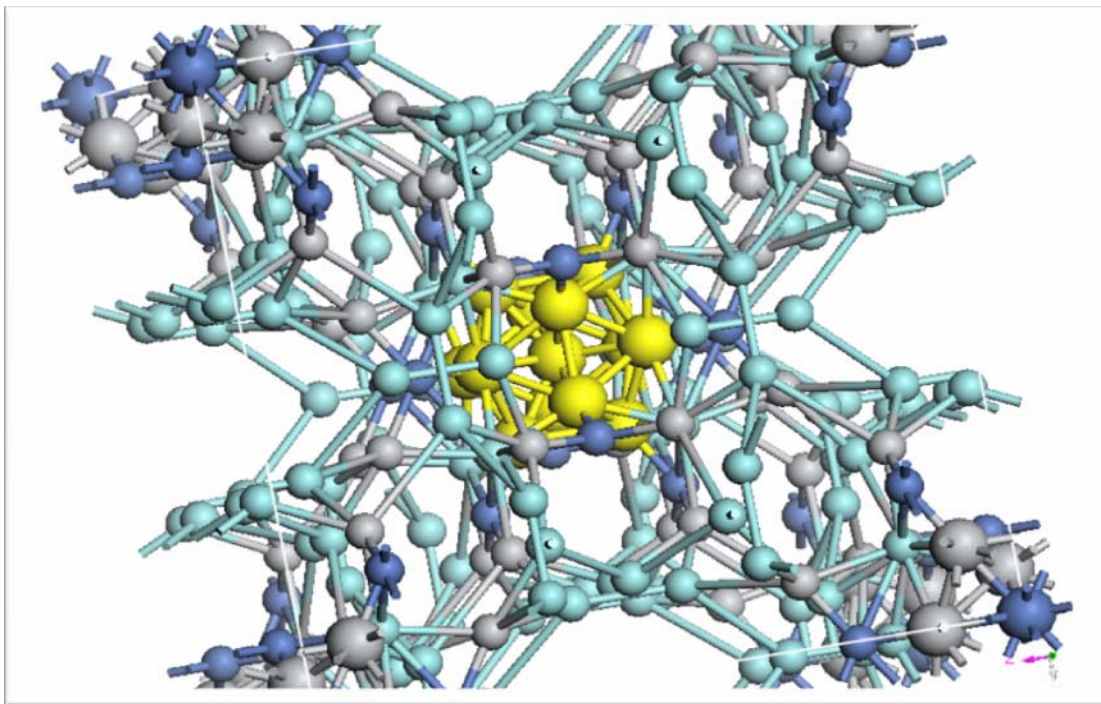


Рис. 1 Элементарная ячейка 1/1 аппроксиманты Бергмановского типа. В центре ячейки можно видеть икосаэдр, состоящий из атомов Ti и в центре икосаэдра – атом Ni.

Вторая – внешняя оболочка, насчитывающая 32 атома, состоит из 20 атомов Zr – додекаэдра и 12 атомов Ni – икосаэдра, совмещенных так, что атомы Ni находятся в вершине правильной пятиугольной пирамиды, в основании которой находятся атомы Zr, формируя, тем самым, триаконтаэдр Полинга (Рис. 2). Кристаллическая решетка 1/1 аппроксимант $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ основана на ОЦК структуре (символ Пирсона cI162). Фундаментальный кластер Бергмановского типа для $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ содержит 20 тетра-пор во внутреннем и 120 – во внешнем кластере. Общее число атомов в элементарной ячейке составляет 81, а максимальное число атомов водорода в аппроксиманте – 140 (столько же, сколько тетра-пор), поэтому максимальное отношение числа абсорбированных атомов водорода (H) к числу атомов металла (M) $H/M = 140/81 \approx 1,73$, что приблизительно составляет 2 атома водорода на один атом металла.

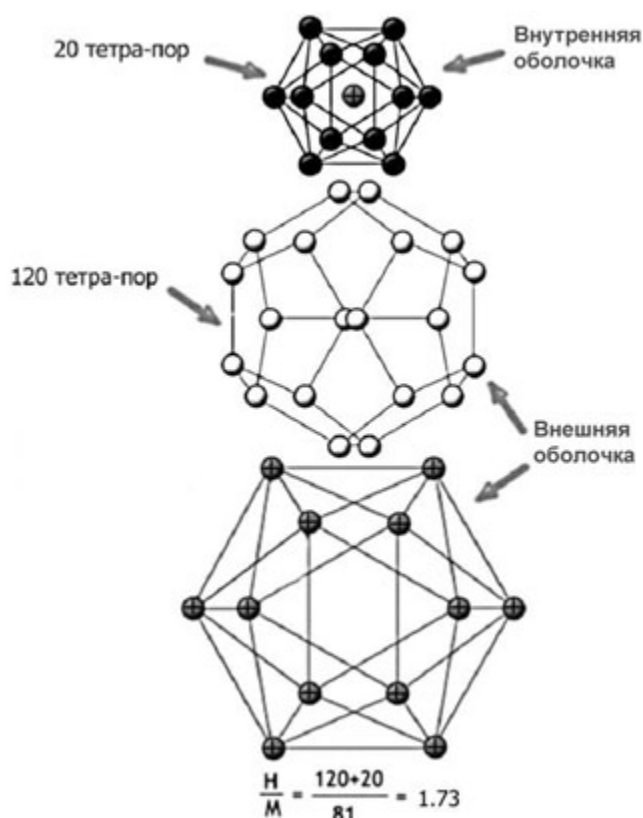


Рис. 2

Кластер 1/1 аппроксиманты Бергмановского типа

Структура 1/1 аппроксиманты $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ основана на кластере Маккеевского типа (класс Ti-Маккей), насчитывает 55 атомов на кластер и также состоит из двух различных оболочек. Внутренний икосаэдр насчитывает 13 атомов, из которых 12 Ti атомов расположены по вершинам икосаэдра, атом Fe – в центре икосаэдра. Внешний кластер состоит из 42 атомов, из которых 12 атомов Fe формируют икосаэдр, вершины граней которого заполняются 24 атомами Ti и 6 атомами Zr. Кристаллическая решетка 1/1 аппроксиманты $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ также основана на ОЦК структуре (символ Пирсона cI146). Фундаментальный кластер из атомов Ti для Маккеевского типа квазикристалла $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ содержит 20 тетра-пор во внутренней и 60 тетра и 20 окта – пор – во внешней оболочке (Рис. 3). Общее число атомов в $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ составляет 73, а максимальное возможное число

атомов водорода в аппроксиманте – 100 (столько же, сколько и пор), поэтому максимальное отношение числа абсорбированных атомов водорода к числу атомов металла H/M в TiZrFe составляет $100/73 \approx 1,35$.

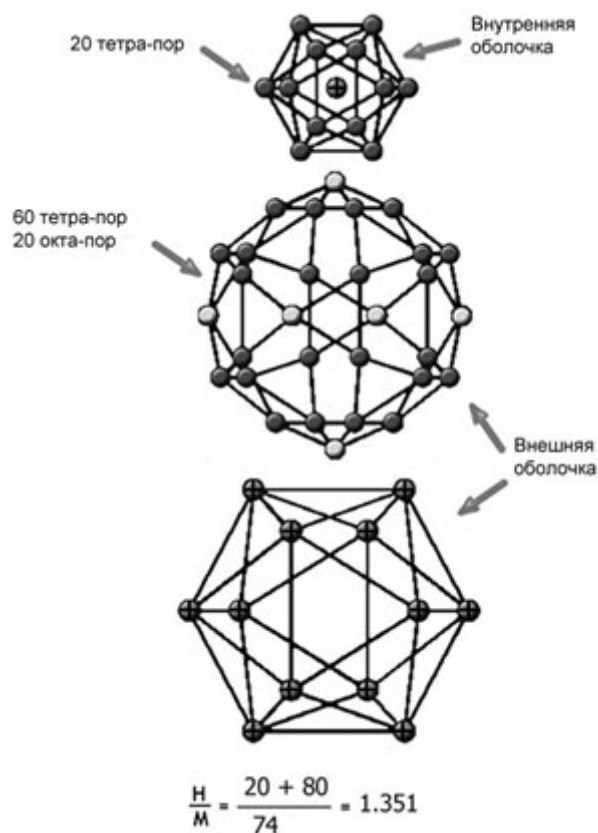


Рис. 3

Кластер 1/1 аппроксиманты Макеевского типа

Далее рассматривается обзор проделанных работ по исследованию квазикристаллов на основе Ti. Исследования $Ti_{53}Zr_{27}Ni_{20}$ и $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ под давлением показали, что икосаэдрческая структура не меняется при воздействии давлений до 25-30 ГПа и комнатной температуре. Установлено, что загруженный водородом i-TiZrNi является более сжимаемым материалом, чем без водорода. Эксперименты по ЯМР показали, что атомы водорода в икосаэдрическом $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ предпочитают располагаться вблизи атомов Ti и Zr. Были проведены исследования зависимости энергетического барьера и атомных позиций от скорости движения атомов

водорода в $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}\text{H}_x$ а также диффузия водорода в объеме ($\text{Ti}_{53}\text{Zr}_{27}\text{Ni}_{20}$) и квазикристаллических лентах ($\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$), где коэффициент диффузии составил для лент порядка 10^{-1} см²/сек, а для объемных образцов – 10^{-5} см²/сек.

Глава 2. «Первопринципное исследование квазикристаллов». В этой главе описывается пакет программ CPMD, основанный на теории функционала плотности и использующий сохраняющие норму псевдопотенциалы Гоэдеккера. Оптимизация волновых функций выполнялась с использованием DIIS (Direct Inversion of Iterative Subspace), функционала свободной энергии и диагонализационной схемы Ланцоша для больших матриц в методе Хартри – Фока. Критерием сходимости при оптимизации геометрии служит энергия, хотя возможно задание критериев, по выполнению которых будет завершена оптимизация. В качестве возможных критериев – сходимость по геометрии, ячейке или по орбиталям. Дополнительная оптимизация волновых функций не обязательна в принципиальной схеме расчета, так как она реализуется при оптимизации геометрии. Этот блок расчетов применяется, когда сходимость волновых функций занимает много времени, и его настоятельно рекомендуется выполнять перед молекулярно-динамическими расчетами.

Молекулярная динамика в CPMD реализована в виде двух схем:

1. Адиабатическое приближение Борна – Оппенгеймера, где вначале рассчитываются энергии электронов при условии, что атомы зафиксированы, а потом решают уравнения движения для ионов с использованием энергии электронов как функции от координат атомов в качестве потенциальной энергии.
2. Схема Кара-Паринелло, где вводится фиктивная электронная динамика, записывается лагранжиан с фиктивной кинетической энергией электрона и относительно него решаются уравнения движения.

В CPMD в результате молекулярно-динамических расчетов получается файл траекторий: набор координат всех атомов системы через определенный

интервал времени, называемый шагом молекулярной динамики. Если шаг молекулярной динамики не задан явно, то CPMD использует значение по умолчанию, которое равно 5 фемтосекунд ($5 \cdot 10^{-15}$ сек). Расчет траекторий для получения коэффициента диффузии требует обычного статистического накопления данных, поэтому молекулярно-динамические расчеты могут занять достаточно продолжительный отрезок времени. Данные CPMD для построения зависимости среднеквадратичного смещения от времени представляют собой набор координат $(x(i), y(i), z(i))$ для каждого i -го шага молекулярной динамики. Для этого используется следующее выражение для $\langle \Delta r^2(i) \rangle$:

$$\langle \Delta r^2(i) \rangle = \frac{\sum_{j=1}^i (x(j) - x(0))^2 + (y(j) - y(0))^2 + (z(j) - z(0))^2}{i}$$

где i – время «жизни» системы в цикле моделирования по молекулярной динамике.

В пределе при $t \rightarrow \infty$ получается соотношение:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2 \rangle = \text{const} + 6Dt$$

Из графиков зависимости среднеквадратичного смещения от времени находится тангенс угла наклона, и, в соответствии с уравнением Эйнштейна – Смолуховского для трехмерной системы имеем:

$$D = \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2 \rangle - \text{const}}{6t}$$

где D – коэффициент диффузии, t – время диффузии.

В следующем подразделе рассматриваются сохраняющие норму псевдопотенциалы Гоэдеккера, использованные в пакете CPMD, которые должны отвечать следующим критериям:

1. Псевдоволновая функция не должна содержать узлов. Это необходимо для получения гладкой псевдоволновой функции.
2. Псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой.
3. Заряды, сосредоточенные внутри сферы радиуса r_c , для обеих волновых функций ($\varphi_{nl}^{FE}(\vec{r})$ и $\varphi_{nl}^{AE}(\vec{r})$), где $\varphi_{nl}^{AE}(\vec{r})$ - полнорелевантная волновая функция, рассчитанная без применения приближения псевдопотенциала) должны совпадать.
4. Собственные значения обеих волновых функций также должны быть равны.
5. Нормировка полно-электронной волновой функции электрона с орбитальным числом l внутри r_c равна норме псевдоволновой функции внутри сферы того же радиуса.

В расчете заряда по схеме Хершфилда определяются отдельные заряды относительно «плотности деформации» заряда. «Плотностью деформации» является разница между молекулярной и нерелаксированной атомной плотностью заряда:

$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha})$$

где $\rho(r)$ – молекулярная зарядовая плотность и $\rho_{\alpha}(r - R_{\alpha})$ – плотность заряда свободного атома α , имеющего координаты R_{α} .

Используя плотность деформации заряда, можно определить эффективные атомные заряды, дипольные и квадрупольные моменты для атома α :

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) dr$$

$$\mu_x(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) (x - x_{\alpha}) dr$$

$$\mu_{xy}(\alpha) = \int \rho_{\alpha}(r) W_{\alpha}(r) (x - x_{\alpha})(y - y_{\alpha}) dr$$

Вес $W_{\alpha}(r)$ определяется как отношение атомной плотности атома α , имеющего координату r :

$$W_{\alpha}(r) = \frac{\rho_{\alpha}(r - R_{\alpha})}{\sum_{\beta} \rho_{\beta}(r - R_{\beta})}$$

Атомный заряд рассчитывается по формуле:

$$q_A = Z_A - \int W_{\alpha}(r) \rho(r) dr$$

В схеме расчета заряда по его распределению по атомным орбиталям (Малликен), определяются парциальные атомные заряды методом линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO). Коэффициенты базисных функций в атомной орбитали обозначим C_{ai} для α базисной функции в i -й атомной орбитали. Тогда матрица плотности будет выглядеть так:

$$D_{\alpha\beta} = \sum_i 2 C_{\alpha i} C_{\beta i}$$

Матрица распределения будет выглядеть следующим образом:

$$P_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$$

Сумма по всем $P_{\alpha\beta}$ будет равна N – общему числу электронов:

$$N = \int n(r) dr = \sum_{\alpha\beta} \int \varphi_{\alpha}(r) \varphi_{\beta}(r) dr = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} = \text{tr}(DS)$$

где S – матрица перекрытия базисных функций $\varphi_{\alpha}(r) = |\alpha\rangle$ и $\varphi_{\beta}(r) = |\beta\rangle$:

$$S_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle$$

Сам заряд можно будет описать выражением:

$$q_A = Z_A - \sum_{\alpha \in A} (DS)_{\alpha\alpha}$$

Причем будет соблюдаться одно условие:

$$\sum_A q_A = \sum_A Z_A - \sum_A \sum_{\alpha \in A} (DS)_{\alpha\alpha} = \sum_A Z_A = Z$$

где Z – заряд молекулы.

На основании данных, полученных из методов расчета заряда по Малликену, строятся графики распределения зарядов. На оси абсцисс указывается заряд q , а на оси ординат количество атомов, имеющее данный заряд $n(q)$. В случае построения распределения зарядов по данным, полученным из распределения Малликена, берется суммарный заряд по всем орбиталям.

Глава 3. «Зарядовое состояние водорода в квазикристаллах». В этой главе описываются полученные результаты. В первом разделе приводятся начальные данные, которые были использованы при расчете в CPMD. Координаты для кластера 1/1 аппроксиманты Бергмановского типа и Макеевского были взяты из данных по рентгеновской дифракции. В рассматриваемой модели предполагалось, что все узлы кристаллической решетки заняты атомами только одного сорта, т. е. пренебрегалось «сплавлением».

Первопринципный метод молекулярной динамики Кара-Паринелло, был использован для определения траектории движения и для расчета коэффициента диффузии атома водорода в аппроксиманте. Оптимизация волновых функций была выполнена при помощи функционала свободной энергии и интегрирования в точке Γ зоны Бриллюэна для расчета зарядовой плотности. Для описания электрон – ионного взаимодействия во всех исследуемых кластерах использовались псевдопотенциалы Гоэдеккера–Тетера–Хуттера с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP. Для разложения волновой функции электрона использовались плоские волны с энергией обрезания 80 Ry. При расчете заряда водорода в

квазикристалле TiZrNi выделили 4 типа пор, отличающихся ближайшими соседями. Заряд атома водорода увеличивался в зависимости от типа ближайших соседей, формирующих пору, в последовательности: 3Ti-Ni, 2Ti-Zr-Ni, 2Ti-2Zr, 3Zr-Ni.

Распределение зарядового состояния водорода и металлов по Хершфилду и Малликену в 1/1 аппроксиманте $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ при различных Н/М представлено на Рис. 4.

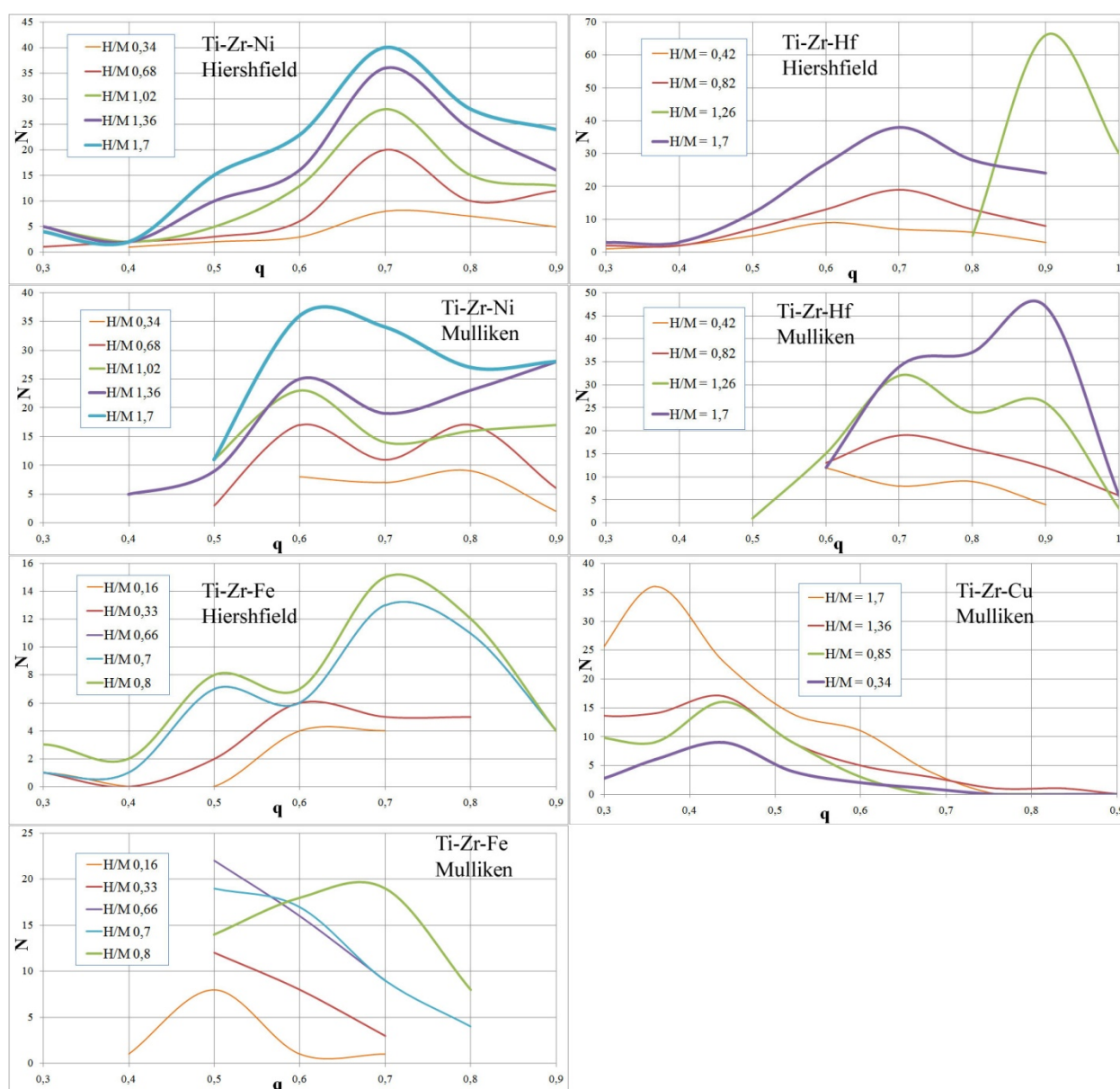
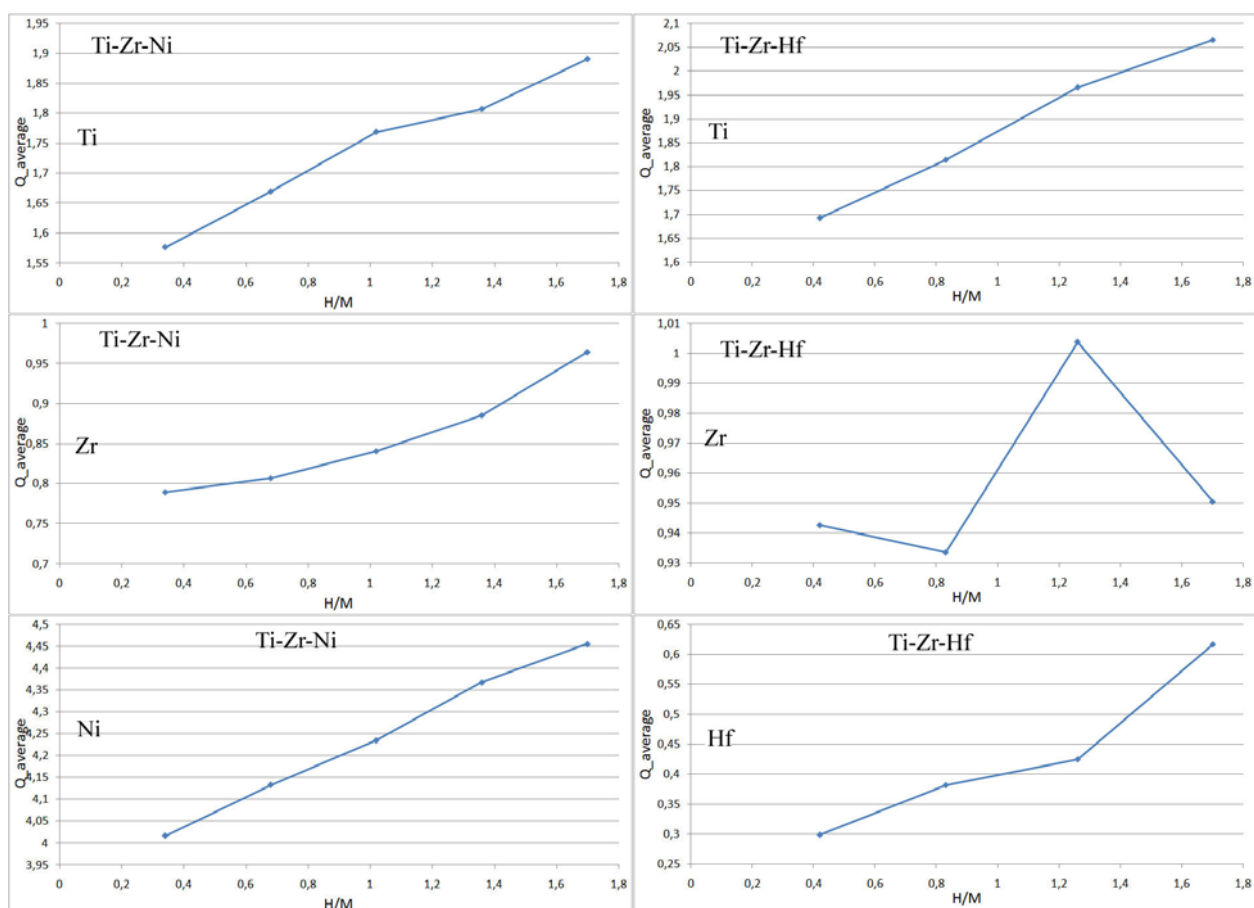


Рис. 4 Распределение зарядов атомов водорода по Хершфилду и Малликену для $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ при различных Н/М. N – число атомов в аппроксиманте, q – заряд (в q_e)

Анализ распределения по Хершфилду, показывает, что картина изменения преимущественного заряда водорода при различных Н/М не меняется (например, это ярко отражено на графике распределения для TiZrNi), и это не соответствует действительности. Наличие на некоторых графиках распределения двух пиков (например, это видно на графиках для TiZrNi (Малликен), TiZrFe (Хершфилд), TiZrHf (Малликен), TiZrCu (Малликен)) обусловлено тем, что происходит перераспределение заряда между атомами.

На основании данных по распределению зарядов по Хершфилду были исследованы общие тенденции, характеризующие изменения среднего заряда водорода по Малликену в зависимости от Н/М, которые изображены на Рис. 5-6.



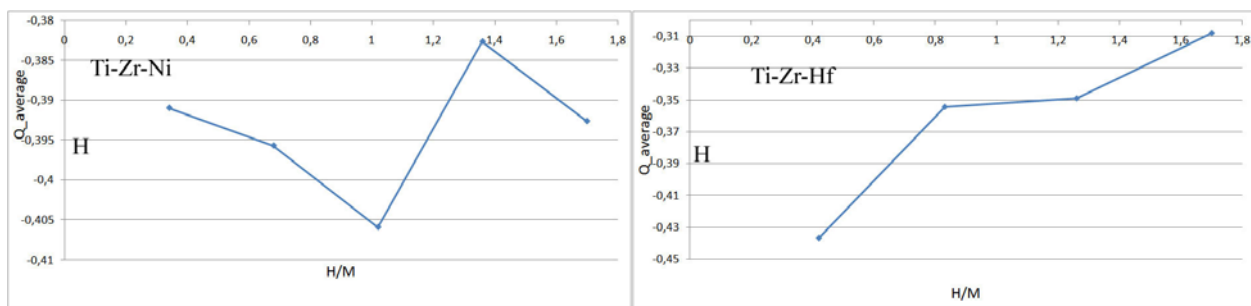


Рис. 5 Тенденция в распределении среднего заряда при различных Н/М для $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$, $q_{average}(H/M)$ – средний заряд по Малликену

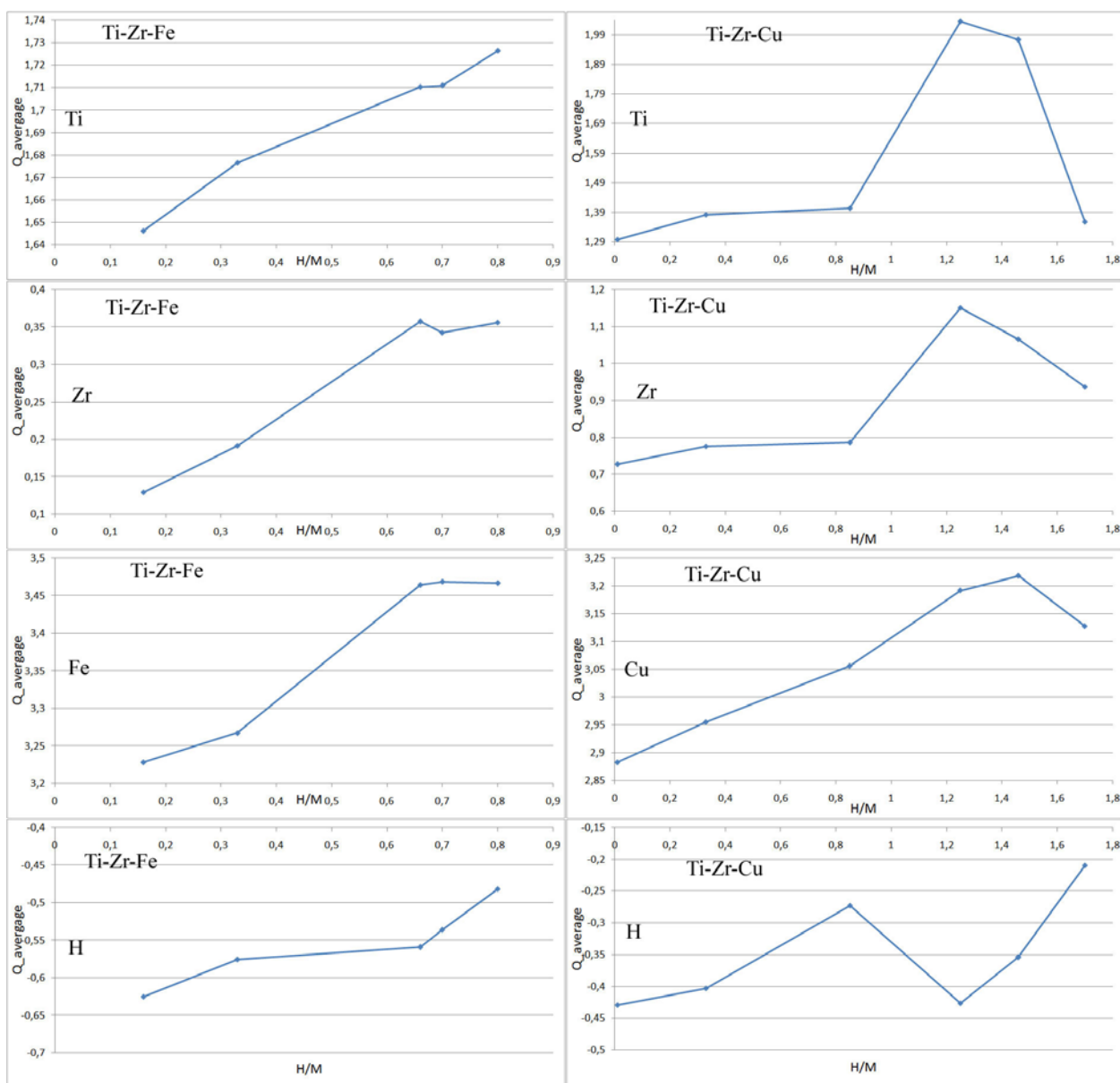


Рис. 6 Тенденция в распределении среднего заряда при различных Н/М для $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$, $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$, $q_{average}(H/M)$ – средний заряд по Малликену

Из анализа изменений среднего заряда в зависимости от соотношения Н/М по Малликену для $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ и $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$ следует, что при увеличении концентрации водорода происходит уменьшение электронной плотности вблизи атомов металла (их заряд возрастает). Положительный знак заряда ($q_{average}(Me) > 0$) свидетельствует о том, что атомы металла отдают свою электронную плотность, в то время как все атомы водорода заряжены отрицательно ($q_{average}(H) < 0$). Это означает, что водород «забирает» на себя электронную плотность с окружающих атомов, становясь заряженным. Обсуждая термин «заряжен или нейтрален» водород, следует отметить, что этот заряд, не являясь целым числом, определяет вероятность нахождения электрона вблизи атома водорода. В $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$, $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ при увеличении Н/М электронная плотность вокруг атома водорода постепенно уменьшается, что обуславливается увеличением числа атомов водорода, приходящихся на один атом металла при фиксированном числе доноров электронов, которыми являются атомы металлов. Скачкообразное поведение тенденции изменения $q_{average}$ можно также объяснить перераспределением заряда по атомам водорода внутри квазикристалла, вызванным увеличением Н/М. Для выяснения в каком квазикристалле из ряда исследуемых сплавов водород является наиболее заряженным, в таблице 1 приводится усредненный заряд водорода:

Таблица 1

Усредненный заряд атома водорода

QC	Заряд (q_e) / (Н/М)						Усредненный заряд
Н/М $TiZrNi$	0,34 -0,2237	0,68 -0,30942	1,02 -0,34239	1,36 -0,33738	1,7 -0,35242		-0,31306
Н/М $TiZrHf$	0,42 -0,34165	0,83 -0,3053	1,26 -0,31408	1,7 -0,28015			-0,31029
Н/М $TiZrFe$	0,16 -0,62109	0,33 -0,57261	0,66 -0,5576	0,7 -0,53449	0,8 -0,47895		-0,55295
Н/М $TiZrCu$	0,01 -0,429	0,33 -0,39608	0,85 -0,27135	1,25 -0,42817	1,46 -0,3558	1,7 -0,20812	-0,37608

Из Таблицы 1 видно, что водород при любом соотношении Н/М в интервале $[0;1.7]$ в Бергмановских $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Ni}_{13}$, $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Hf}_{13}$ и $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Cu}_{13}$, в среднем будет равен $-0.35q_e$. Причем, наиболее заряженным водород будет в $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Cu}_{13}$. В Маккеевском $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_7\text{Fe}_{18}$ водород, при любом соотношении Н/М в интервале $[0;1.35]$ в среднем будет равен $-0.55q_e$, то есть водород в $i\text{-TiZrFe}$ является заряженным. Такое поведение водорода может быть обусловлено двумя причинами: структурой Маккеевского кластера с наличием в нем не только тетра-, но и окта-пор, и присутствием в квазикристалле железа. Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что водород в $i\text{-TiZrNi}$, $i\text{-TiZrHf}$ является практически нейтральным атомом, в то время, как в $i\text{-TiZrCu}$ и $i\text{-TiZrFe}$ он заряжен, а так как нейтральный атом легче абсорбировать и десорбировать из квазикристалла, то это улучшает его характеристики в качестве накопителя водорода.

Методом молекулярной динамики Кара-Паринелло были определены координаты атомов для 1/1 аппроксимант $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Ni}_{13}$ и $\text{Ti}_{36}\text{Zr}_{32}\text{Hf}_{13}$ при комнатной температуре. Общее расчетное время молекулярно-динамических шагов составило $7.5 \cdot 10^{-12}$ сек. Осуществлено построение зависимости среднеквадратичного смещения от шага молекулярной динамики и рассчитан коэффициент диффузии, как тангенс угла наклона касательной по формуле Эйнштейна – Смолуховского. Полученный коэффициент диффузии составил $4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ и находится в хорошем соответствии с известными экспериментальными данными. Высокая скорость диффузии водорода обусловлена наличием в исследуемых квазикристаллах большого количества тетра-пор. Механизм такой диффузии является межузельным. При увеличении коэффициента заполнения Н/М, количество свободных тетра-пор уменьшается, тем самым снижается скорость диффузии, которая является одной из ключевых характеристик для накопителей водорода.

Заключение, основные результаты и выводы

1. Методом первопринципной молекулярной динамики с сохраняющими норму псевдопотенциалами Гоэдеккера проведено исследование зарядового состояния водорода в квазикристаллах на основе

Ti: $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$, $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ и $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$ при различных соотношениях Н/М.

2. Из «первых принципов» квантовой механики рассчитан заряд водорода по Хершфилду (по распределению плотности атомных зарядов с атомными весами) и из анализа распределения по Малликену (по плотности перекрытия линейных комбинаций атомных орбиталей - ЛКАО) при различных соотношениях Н/М. Определено зарядовое состояние атомов, входящих в вышеуказанные соединения.

3. Водород в $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$ с фундаментальным кластером Бергмановского типа является практически нейтральным, а в $Ti_{36}Zr_{32}Cu_{13}$ является слабо заряженным и при любом Н/М в интервале заполнения $[0;1.7]$ равен, в среднем, $-0.35q_e$. В обоих случаях наблюдается уменьшение электронной плотности вблизи атомов металла и увеличение электронной плотности вблизи атомов водорода. При увеличении соотношения Н/М происходит небольшое уменьшение электронной плотности вблизи атома водорода, что связано с увеличением числа атомов Н при фиксированном количестве атомов металла. Наличие отклонений от монотонности в зависимости $q_{average}(H/M)$ вызвано перераспределением электронной плотности между атомами водорода в разных позициях.

4. Водород в $Ti_{48}Zr_7Fe_{18}$ с фундаментальным кластером Маккеевского типа является заряженным, что обусловлено структурой Маккеевского кластера и наличием в квазикристалле атомов железа. Заряд $i-TiZrFe$ при любом соотношении Н/М в интервале заполнения $[0;1.35]$ в среднем будет равен $-0.55q_e$. Так как водород в $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$ является практически нейтральным, он легко абсорбируется и десорбируется и потому такие квазикристаллы могут быть использованы в качестве накопителя водорода.

5. Определен коэффициент диффузии атомарного водорода в $Ti_{36}Zr_{32}Ni_{13}$ и $Ti_{36}Zr_{32}Hf_{13}$. Расчеты были проведены методом

первопринципной молекулярной динамики Кара-Паринелло для канонического ансамбля при комнатной температуре. Оценки коэффициента диффузии соответствуют экспериментальным данным. Диффузия атомарного водорода проходит по тетра-порам и зависит от Н/М. Скорость диффузии и, соответственно, продолжительность времени десорбции, зависят от зарядового состояния водорода.

В заключении можно сделать выводы о том, что квазикристаллические сплавы на основе титана являются перспективными накопителями водорода, а результаты исследований могут служить основой для дальнейшего изучения поведения взаимодействия квазикристаллов с водородом и могут быть использованы для получения новых накопителей водорода.

Основное содержание опубликовано в работах:

1. Зарядовое состояние и диффузия водорода в икосаэдрическом сплаве TiZrNi//ФТТ – 2006 – т. 48, в. 9 – с. 1537
2. A. Y. Morozov, E. I. Isaev and Y. K. Vekilov «First principles investigation of charge state and diffusion of hydrogen in icosahedral Ti-Zr-Ni alloy» AIP Conference Proceedings, 2006, 837, 112-117.
3. A. Y. Morozov, E. I. Isaev and Y. K. Vekilov «Charge state and diffusion of hydrogen in the TiZrNi icosahedral alloy» Physics of the Solid State, 2006, 48, 1625-1628.
4. А. Ю. Морозов, Э. И. Исаев, Ю. Х. Векилов «Водород в квазикристаллах: зарядовое состояние и диффузия», Proc. of scientific and applied conference of Russian material engineers: making of new subjects with adjusted properties abstracts, Conference abstracts, 2004
5. A. Y. Morozov, E. I. Isaev, Y. K. Vekilov, Y. M. Kuzmin «Electronic structure and diffusion of hydrogen in TiZrNi», Diffusion in solids: Past, present and future, Conference abstracts, 2005, p. 75

6. А. Ю. Морозов, Э. И. Исаев, Ю. Х. Векилов «Зарядовое состояние и диффузия водорода в квазикристаллах на основе Ti-Zr-Ni», «Физические проблемы водородной энергетики», программа и тезисы докладов, 2005, стр. 23.
7. E.I. Isaev, A. Yu. Morozov, Yu. Kh. Vekilov « Charge State And Diffusion Of Hydrogen In Icosahedral Ti-Zr-Ni: *ab-initio* studies», Ψ_k -2005 Conference abstracts, 2005, p. 1446
8. A. Y. Morozov, E. I. Isaev, Y. K. Vekilov, Y. M. Kuzmin «Charge state and hydrogen diffusion in Ti-based quasicrystals», Aperiodic-2006 abstracts, 2006, p. 28
9. A. Y. Morozov, E. I. Isaev, Y. K. Vekilov, Y. M. Kuzmin «Hydrogen: charge state and diffusion in Ti-based quasicrystals», 2-е Всероссийское совещание по квазикристаллам, программа и тезисы докладов, 2006.
10. A. Y. Morozov, N. A. Barbin, E. I. Isaev, Yu. K. Vekilov «Charge state of hydrogen in Ti-based alloys», Electron Microscopy and Multiscale Modeling, EMMM-2007 Conference abstracts, 2007, p. 61.