

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ
ЦИРКОНИЙ–ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ**

Цзя Ци, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 306076088@qq.com

**VALENCE ELECTRON DISTRIBUTION IN THE ZIRCONIUM–HYDROGEN SYSTEM
WITH VACANCY**

Jia Qi, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: 306076088@qq.com

***Annotation.** The first-principle calculations of valence electron distribution in the zirconium–hydrogen system with vacancy have been carried out. The formation of the hydrogen-vacancy subsystems in the Zr-H leads to strongly anisotropic redistribution of the metal charge density. It is shown that the location of hydrogen in the interstitial near the vacancy is characterized by strong chemical binding of hydrogen with zirconium.*

Использование циркониевых сплавов в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в значительной степени ограничено проблемами, связанными с их водородным охрупчиванием [1, 2]. Для решения этих проблем необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование их атомной и электронной структур. Особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с точечными дефектами – вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния примеси водорода вблизи вакансий на распределение валентной зарядовой плотности α -Zr при концентрациях водорода ~ 7 и 13%.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [3], реализованном в пакете программ FLEUR [4], проведены самосогласованные расчеты распределения зарядовой плотности в системе цирконий–водород–вакансия (Zr-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [5]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки α -Zr. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше 10^{-3} электронов/Å³, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ.

Анализ результатов оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора $Zr_{16}H$ с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода показал, что атому H энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междуузлии решетки циркония. В результате для изучения влияния водорода на распределение зарядовой плотности α -Zr с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл α -Zr с концентрацией вакансий $\sim 6\%$ ($Zr_{15}\text{-Vac}$); твердый раствор $Zr_{15}H$, в котором атом H размещается в вакансии ($Zr_{15}H^{\text{Vac}}$) и в ближайшем к ней тетраэдрическом междуузлии ($Zr_{15}H\text{-Vac}$); твердый раствор $Zr_{15}H_2$, в котором атомы H размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междуузлиях ($Zr_{15}H_2\text{-Vac}$). Для всех рассмотренных систем была проведена полная оптимизация параметров решетки, а также релаксация положений атомов в расчетной ячейке. Релаксация считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше $25 \text{ мЭВ/\text{Å}}$.

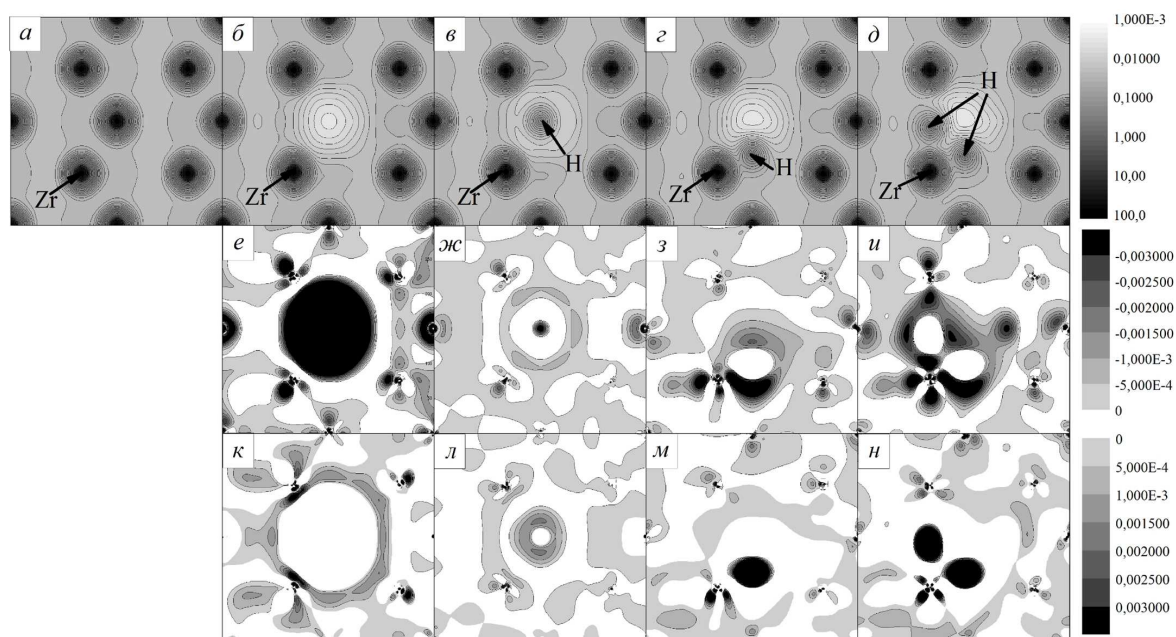


Рис.1. Распределение плотностей валентного заряда твердого раствора: а, б, в, г, д, – валентные зарядовые плотности α -Zr, $Zr_{15}\text{-Vac}$, $Zr_{15}H^{\text{Vac}}$, $Zr_{15}H\text{-Vac}$ и $Zr_{15}H_2\text{-Vac}$, соответственно; е, ж, з, и – отрицательные; к, л, м, н, – положительные значения разности плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r})$. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор³. Стрелками указаны положения атомов

На рис. 1 представлены распределения валентной зарядовой плотности чистого циркония без вакансий (α -Zr) и с ними ($Zr_{15}\text{-Vac}$), а также твердых растворов $Zr_{15}H^{\text{Vac}}$, $Zr_{15}H\text{-Vac}$ и $Zr_{15}H_2\text{-Vac}$ в плоскости $(11\text{-}\frac{1}{2}0)$, перпендикулярной базальной кристаллографической плоскости (0001) ГПУ решетки, проходящей через атомы циркония и водорода. Анализ рисунков 1(а-д) показал, что водород, растворенный в тетраэдрическом междуузлии циркония, формирует сильную химическую связь с ближайшими атомами металла, о чем свидетельствует большое количество изолиний, охватывающих атомы Zr и H (рис. 1, г и д) и значительный уровень плотности валентного заряда между ними. Стоит отметить, что как видно из рис. 1, д плотность заряда между атомами водорода и циркония превышает ее значение в области между атомами водорода. Это свидетельствует о более слабом взаимодействии атомов примеси между собой по сравнению с их взаимодействием с металлом. В случае, когда водород находится в вакансии (рис. 1, в), химической связи примеси с металлом не образуется (общие изолинии

отсутствуют). Таким образом, растворение водорода в междоузлии циркония вблизи вакансии приводит к повышению степени ковалентности связей в металле, и как следствие к увеличению хрупкости материала.

Для анализа перераспределения зарядовой плотности металла, обусловленного присутствием примеси, на рис. 1, e -и 1, k - n показаны, соответственно, отрицательные и положительные значения разности плотностей $\rho(r)$ рассматриваемых систем и их компонентов. Для системы Zr-H-Vac эта величина определялась по формуле

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Zr-H-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Zr-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{H}}(\mathbf{r}).$$

В случае системы Zr₁₅-Vac вычиталась только плотность чистого бездефектного α -Zr. Таким образом, на рис. 1, e -и можно видеть области кристалла Zr, из которых валентный заряд уходит, а на рис. 1, k - n – области, куда он приходит в результате образования вакансии и последующего растворения примесей.

Из рис. 1, e и k разности плотностей $\Delta\rho(r)$ видно, что образование вакансии приводит не только к значительному уменьшению зарядовой плотности в данной области, но и к существенному перераспределению плотности заряда в МТ-сферах ближайших к вакансии атомов циркония. Рис. 1, $ж$ и $к$ демонстрирует, что размещение атома водорода в вакансии приводит к уменьшению зарядовой плотности в центре и ее увеличению на периферии вакансии в результате экранирования ядра атома водорода валентными электронами Zr в данной области. Расчеты показали, что МТ-сфера изолированного атома водорода содержит электронный заряд $0,290e$, а в системе Zr₁₅H^{Vac} этот заряд увеличивается до $0,299e$, что говорит о незначительном переносе заряда из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Анализ рис. 1 $з$, $и$ и $м$, $н$ показал, что растворение водорода вблизи вакансии, напротив, приводит к увеличению зарядовой плотности в занимаемой им междоузлии и ее уменьшению в вакансии и межатомной области атомов Zr первой координационной сферы. Согласно результатам расчетов в МТ-сферах атомов водорода содержится электронный заряд $0,535e$ (Zr₁₅H-Vac), $0,540e$ и $0,518e$ (Zr₁₅H₂-Vac). Сравнивая эти значения с зарядом в МТ-сфере изолированного атома H, можно утверждать о значительном переносе электронной плотности из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Различие величины электронного заряда в МТ-сферах атомов водорода в системе Zr₁₅H₂-Vac свидетельствует о различной энергии связи циркония с этими атомами примеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P.8619–8629.
2. Daunys M., Dundulisa R., Grybenasb A., Krasauskasa P. Hydrogen influence on mechanical and fracture mechanics characteristics of zirconium Zr-2.5Nb alloy at ambient and elevated temperatures // Nuclear Engineering and Design. – 2008. – V. 238. – P. 2536-2545.
3. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
4. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
5. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.