

УДК 544.723.23:620.193

## ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ТА ДИФУЗІЇ ВОДНЮ В КЛАСТЕРАХ ЗАЛІЗА МЕТОДОМ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, С. А. КОРНИЙ, Б. П. КОСАРЕВИЧ*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Побудовано кластерну модель взаємодії атомарного водню з поверхнею  $\alpha$ - та  $\gamma$ -заліза та проведено квантово-хімічні розрахунки системи Fe–H із використанням методу функціонала густини з обмінно-кореляційним функціоналом RPBE-GGA. Отримано криві потенціальної енергії взаємодії атомарного водню з кластерами заліза ОЦК та ГЦК структури та встановлені активаційні бар'єри його адсорбції, проникнення у підповерхневий шар та міграції між тетраедричними та октаедричними положеннями кластерів. Розраховано енергії розчинення атомарного водню в різних абсорбційних місцях кластерів та виявлено стабільні енергетичні стани водню в октаедричних положеннях ГЦК кластера заліза. Проаналізовано зарядовий стан атомарного водню як на поверхні, так і в об'ємних положеннях кластерів та підтверджено механізм часткового перенесення заряду в системі залізо–водень.

**Ключові слова:** *кластери заліза, водень, абсорбція водню, метод функціонала густини, октаедричні та тетраедричні положення, заряд атомарного водню.*

З початком нового сторіччя неухильно зростає інтерес до взаємодії водню з металами [1–3]. Інтенсивний розвиток досліджень системи метал–водень зумовлений, з одного боку, практичним значенням цієї проблеми, яка виходить на сьогодні на одне із перших місць у сучасному матеріалознавстві у зв'язку зі створенням нових радіаційно стійких та гідридоутворювальних матеріалів для ядерної та водневої енергетики, а з другого – небажаною дією водню на властивості матеріалів (водневе окрихчування, корозія, поширення тріщин). Сучасні експериментальні методи досліджень та нові теоретичні підходи, включаючи квантово-хімічні розрахунки, суттєво розширили розуміння процесів взаємодії водню з металами. Зокрема, розвинуті уявлення про реконструкцію поверхні під час хемосорбції водню, його зарядовий стан на поверхні та в об'ємі металів, міграцію водню в металах тощо [4, 5].

Атоми водню, володіючи унікально малою масою і розмірами, порівняно з іншими втіленими атомами в металах, мають високу дифузійну рухливість. Не дивлячись на те, що водень викликає деформацію металу (дилатаційного характеру), навіть за великих концентрацій тип кристалічної решітки часто не змінюється, завдяки чому водневій дії на метал можуть бути незначними. Крім того, часто після наводнення можна евакуувати водень з металу без погіршення властивостей останнього. Це відкриває можливість керованої дії водню на метали, тобто водневої обробки матеріалів. З іншої сторони, водень у конструкційних сталях зумовлює різке падіння їх пластичності та крихке руйнування. Як відомо, водневе окрихчення несуттєво залежить від міцності матеріалів [6]. Наприклад, чисте залізо окрихчується під дією водню так само, як високоміцні сталі. Тому аналіз фізичної природи водневої крихкості не може базуватись лише на дослідженні механічних властивостей. Експериментальні результати здебільшого не розкривають природи багатьох процесів, зумовлених впливом водню. Зокрема, достемен-

---

*Контактна особа:* С. А. КОРНИЙ, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

но не зрозуміло чому матеріали з ГЦК граткою, зокрема аустенітні сталі, є водневотривкіші, ніж матеріали з ОЦК граткою. Щоб встановити вплив водню на механічні властивості металів, потрібно зрозуміти закономірності міжатомної взаємодії в системі метал–водень, розподілу водневих атомів у твердому розчині та їх міграції в кристалічній гратці. Це дає змогу пояснити, враховуючи перелічені чинники, спричинені воднем фазові перетворення та їх роль у водневій крихкості, а також особливості пластичної деформації наводнених матеріалів.

Тому, щоб отримати детальну інформацію про адсорбцію та проникнення водню у метали, використовують теоретичні методи, серед яких можна виділити методи з перших принципів, які засновані на фундаментальних законах квантової механіки [7–9] та метод комп'ютерного моделювання зі застосуванням напівемпіричних потенціалів [10, 11]. При цьому значна кількість теоретичних праць присвячена встановленню особливостей взаємодії одиночного атома водню з металевою матрицею як основи для розуміння багатьох фізичних ефектів, що мають місце в системах метал–водень. Для строгого опису дифузії та розчинності водню в металах необхідно знати закономірності взаємодії атомів водню один з одним та металічною матрицею. Однак, хоча атомарний водень є найпростішою речовиною, розчиненою в металі, відповідні методи розрахунків такої системи на основі електронної теорії та відповідні моделі все ще недосконалі.

Мета роботи – здійснити квантово-хімічний розрахунок взаємодії атома водню з поверхнею ГЦК (аустенітна сталь) та ОЦК ( $\alpha$ -залізо) в кластерному наближенні методом функціонала густини та оцінити його енергію активації адсорбції, а також проникнення у гратку з побудовою кривих потенціальної енергії в системі Fe–H.

**Методика розрахунку.** Для розрахунку використали кластерний підхід, який дає змогу моделювати поверхню металів скінченим числом атомів із врахуванням типу кристалічної гратки та симетрії. Зокрема, для ГЦК заліза зі сталою гратки 3,64 Å будували тришаровий симетричний кластер відносно аксіальної осі C3-порядку, який складався із 19 атомів, з них по 6 атомів розміщувалися у двох верхніх шарах та 7 атомів містив третій шар, віддаль між шарами 2,1 Å (рис. 1a). Кластер для ОЦК заліза аналогічної симетрії містив 20 атомів, з яких 7 атомів знаходилися у верхній площині та по 6 атомів містили другий та третій шари, один атом у четвертому шарі (рис. 1b). При сталій гратки ОЦК заліза 2,87 Å віддаль між площинами в кластері становила 0,83 Å. Адсорбували один атом водню на поверхні (111) кластера ГЦК заліза в трицентрових положеннях (рис. 1c) як найімовірніших за відомими результатами [12]. На поверхні (111) кластера ОЦК заліза адсорбували три атоми водню в чотирицентрових положеннях (рис. 1d) для збереження його симетрії. Вибір грані (111) зумовлений тим, що на поверхні полікристалічних матеріалів вона має найбільший процентний вихід порівняно із іншими гранями.

Електронна структура кластерів заліза розраховувалась із використанням квантово-хімічної програми StoBe 2011 [13] за допомогою методу функціонала густини (DFT – density functional theory) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA – generalized gradient approximation) для обмінно-кореляційного функціонала RPBE (Revised Perdew–Burke–Ernzenhof) [14], удосконаленого в праці [15] і базисного набору для атомів заліза дубль- $\zeta$  з валентною поляризацією DZVP [16]. Хвильові функції атомів водню описувались базисним набором MINI [17]. Базисні набори дають змогу достатньо точно розраховувати енергію хімічного зв'язку в металічних кристалах. Релятивістські ефекти не враховували.

Щоб визначити енергію активації адсорбції  $E_A$  атома водню на поверхні кластера та проникнення його в об'єм, розраховували залежність повної енергії  $E$  кластерної системи Fe–H від віддалі  $d$ . Таким чином, отримали потенціальні

криві взаємодії, на яких мінімуми відповідали основним стабільним енергетичним станам, а максимуми свідчили про перехідні стани. Аналізували розподіл заряду на атомах за схемою Маллікена [18], яка є процедурою розділення електронної густини між атомами та атомними орбіталями, заснованою на їх коефіцієнтах у молекулярних орбіталях та наближенні рівномірного розподілу густини перекриття.

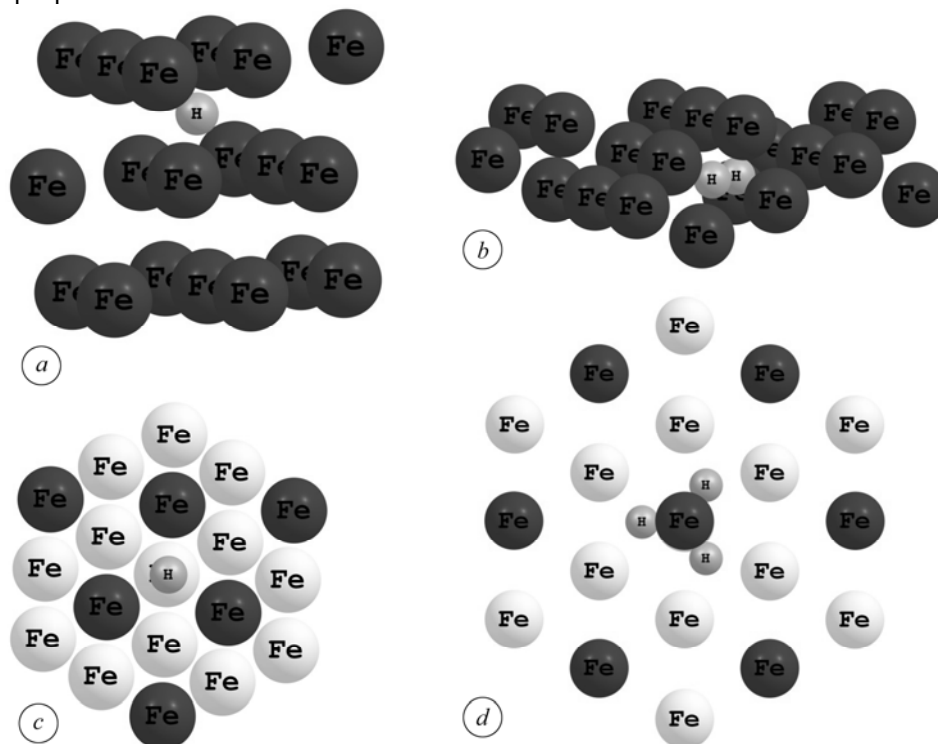


Рис. 1. Кластери із втіленими атомами водню та їх вигляд зверху для ГЦК (а, с) та ОЦК заліза (b, d) (атоми заліза верхнього шару зображені темним кольором (с, d)).

Fig. 1. Clusters with embedded hydrogen atoms and top view for FCC- (a, c) and BCC-iron (b, d) (iron atoms of the upper layer are shown dark (c, d)).

Загалом трансляційна симетрія кристалічної ґратки металу зумовлює періодичність профілю потенціальної енергії для втіленого водню, мінімуми якого відповідають міжвузлям, а максимуми – перехідним (сідловим) точкам. У кубічних кристалах, якими є залізо, можна виділити два типи міжвузля, які відрізняються глибиною потенціального мінімуму – октаедричні (О) та тетраедричні (Т) (рис. 2). Переважно атоми водню займають у кристалічній ґратці металу однотипні міжвузля – або октаедричні, або тетраедричні. Тоді за кожного дифузійного стрибка долаються однакові потенційні бар'єри, що в межах активаційної моделі описується законом Ареніуса.

Під час розрахунку взаємодії атомів водню з металом припускають “локалізацію” атомів водню у міжвузлях. При цьому довжина хвилі де Бройля для атома водню за низьких температур може бути співмірною зі сталою кристалічної ґратки металу. Відомо, що особливістю дифузії водню в металах, порівняно з іншими втіленими атомами, є її квантовий характер за низьких температур, який існує в чистих кристалах аж до кімнатної температури [19]. Зі зростанням температури і недосконалістю кристалічної решітки металу внесок квантової дифузії різко зменшується, і, в основному, реалізуються класичні механізми. Це дає змогу досліджувати дифузію водню за кімнатних температур із використанням квантово-

хімічних методів, тоді як за високих температур необхідно керуватися законами молекулярної динаміки.

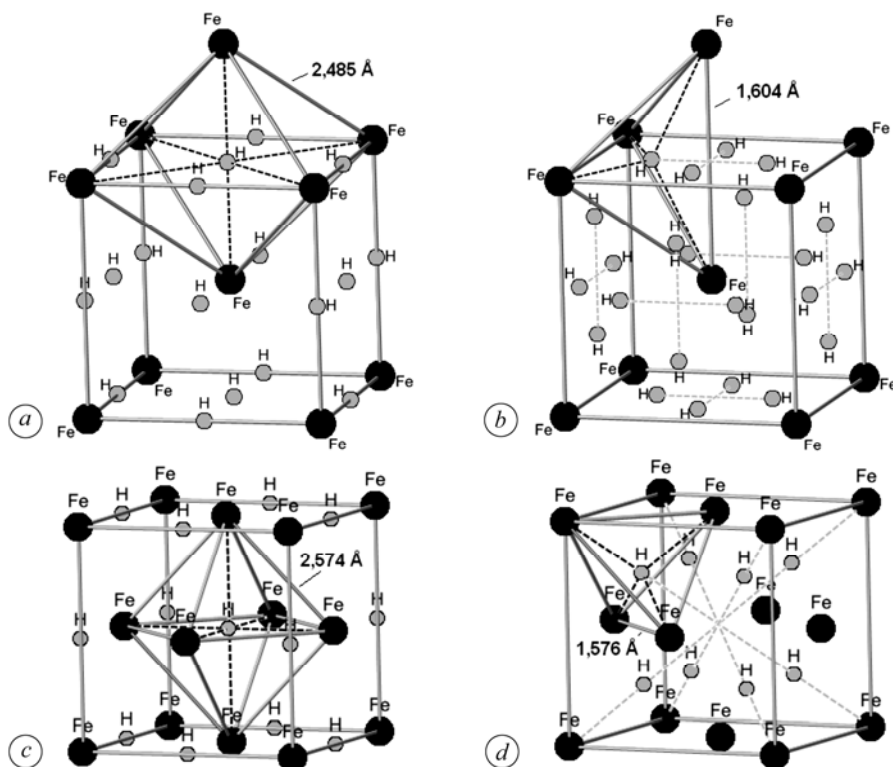


Рис. 2. Положення втілення водню в ОЦК (*a, b*) та ГЦК залізі (*c, d*):  
*a, c* – октаедричні міжвузля; *b, d* – тетраедричні.

Fig. 2. Positions of implemented hydrogen atoms in BCC- (*a, b*) and FCC-iron (*c, d*):  
*a, b* – octahedral; *c, d* – tetrahedral.

Однак атоми водню можуть займати як О-, так і Т-міжвузля, з яких лише одне положення відповідає глобальному мінімуму і для переходу атома водню із О-міжвузля в сусіднє тетраедричне, і навпаки, необхідно долати потенціальні бар'єри різної висоти. Внаслідок цього неможливо характеризувати дифузійний процес єдиною енергією активації, згідно зі законом Ареніуса. Тобто необхідно розглянути дифузію водню в металі з позицій квантової механіки та теорії хімічного зв'язку.

Енергію розчинення атома водню в матриці заліза розраховували за формулою

$$\Delta E = E(\text{Fe}_{19}\text{H}) - [E(\text{Fe}_{19}) + \frac{1}{2} E(\text{H}_2)]. \quad (1)$$

Тут  $E(\text{Fe}_{19}\text{H})$  – повна енергія кластера із домішкою атома водню в тетра- чи октапорі,  $E(\text{Fe}_{19})$  – повна енергія чистого кластера і  $E(\text{H}_2)$  – енергія молекули водню. За вибраним методом та базисом розрахована енергія молекули водню становить  $\sim 27$  eV. Таким чином, формула дає змогу розрахувати енергію абсорбції водню, тобто роботу, яку потрібно витратити, щоб помістити один атом водню в об'єм металу (як відомо, водень у металах знаходиться в одноатомному стані) із урахуванням розриву зв'язку Н–Н в молекулі водню  $\text{H}_2$  (енергія дисоціації).

**Результати розрахунку та їх обговорення.** Загалом взаємодія молекул водню з поверхнею металу на атомно-молекулярному рівні включає декілька стадій із різною енергією активації [5], а саме: дисоціацію молекулярного водню, хемо-

сорбцію атомарного водню, перехід атомарного водню з адсорбованого стану в абсорбований (розчинення), дифузію в об'ємі металу, обернений процес виходу атомів водню на поверхню і десорбцію в газову фазу. Хемосорбція та дисоціація молекулярного водню є активовані і для більшості конструкційних матеріалів є ендотермічні.

Атомарний водень у газовій фазі володіє підвищеною, порівняно з молекулярним воднем, потенціальною енергією  $\sim 2$  eV, яка утворюється внаслідок розриву хімічного зв'язку в молекулі водню. Ця підвищена потенціальна енергія виділяється у момент контакту атома з металевою поверхнею і переходить загалом у коливальну енергію поверхневих атомів металу. Вона є більша за потенціальні бар'єри на поверхні, за рахунок чого атоми безактиваційно переходять з газової фази в приповерхневий шар металу. Таким чином, атомарний водень розчиняється в металі екзотермічно, навіть для тих металів, в яких молекулярний водень розчиняється ендотермічно [5].

Щоб перевірити метод, розраховували енергію зв'язку в молекулі водню. За рівноважної віддалі між атомами  $0,746 \text{ \AA}$  енергія зв'язку становить  $4,6 \text{ eV}$ , що співпадає з результатами розрахунку методом функціонала густини [20] та експериментальними даними ( $d_{\text{H-H}} = 0,741 \text{ \AA}$ ,  $E_b = 4,75 \text{ eV}$ ). Розраховували потенціальну енергію  $E$  системи Fe–H для різних положень атома водню та відстань  $d$  від атома водню до верхнього шару кластера. При  $d > 0$  водень розміщується над поверхнею кластера, при  $d < 0$  – всередині (під першим шаром).

На отриманих кривих взаємодії Fe–H для ГЦК заліза (рис. 3, крива 1) наявні два поверхневі активаційні бар'єри та глибокий мінімум енергії за розміщення атома водню в об'ємі кластера на віддалі  $1,25 \text{ \AA}$  від поверхні. На віддаль  $2 \text{ \AA}$  над поверхнею кластера існує положення фізичної адсорбції атома водню, з якого він може перейти у стабільний стан хемосорбції за бар'єра  $\sim 0,23 \text{ eV}$  у трицентрових положеннях кластера на віддалі  $1,6 \text{ \AA}$  від поверхні. За результатами експериментів віддаль Fe–H становить  $1,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$  [5]. Із хемосорбційного положення атом водню легко проникає в об'єм кластера з незначною енергією активації  $\sim 0,025 \text{ eV}$ . Стійкий стан атома водню в об'ємі кластера із енергією зв'язку  $0,6 \text{ eV}$  зумовлений його розміщенням у октаедричних положеннях ґратки, що узгоджується із літературними даними [5]. Міграція атома водню в інше положення на глибину  $3,25 \text{ \AA}$  пов'язана із проходженням енергетичного бар'єра  $0,172 \text{ eV}$ .

Іншу картину проникнення атомарного водню спостерігають на поверхні кластера ОЦК заліза (рис. 3, крива 2). Стан фізичної адсорбції атома водню існує на віддалі більше  $2 \text{ \AA}$ . Він проникає у кластер без проміжного стану – хемосорбції. Тобто для ОЦК заліза не спостерігали активаційного бар'єра переходу атомарного водню у підповерхневий шар кластера. Стійкий енергетичний мінімум атома водню у ОЦК кластері існує у тетраедричному положенні на віддалі  $0,415 \text{ \AA}$  від поверхні, в якому енергія зв'язку становить  $0,3 \text{ eV}$ . Крім цього, є імовірнішою міграція атома водню всередину кластера з незначною енергією активації  $\sim 0,05 \text{ eV}$  на віддаль  $2 \text{ \AA}$ .

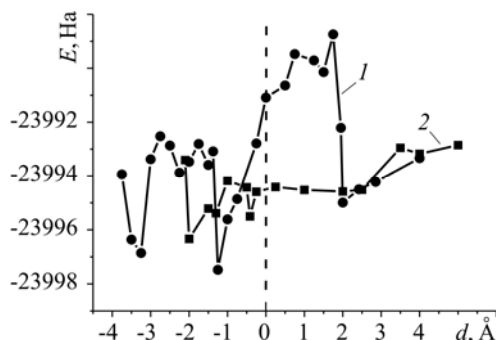
За формулою (1) розраховували енергії розчинення атома водню в різних міжвузлових положеннях кластерів заліза. Показано (див. рис. 2) два типи міжвузлів в ОЦК та ГЦК ґратці: тетраедричні та октаедричні. Беручи до уваги експериментальну сталу ґратки ОЦК заліза  $2,86 \text{ \AA}$ , радіуси Т- і О-міжвузля, які становлять  $0,36 \text{ \AA}$  та  $0,19 \text{ \AA}$  відповідно, а також ковалентний радіус атома водню  $0,37 \text{ \AA}$ , слід очікувати його розміщення в положеннях Т-міжвузля. Для ГЦК заліза зі сталою ґратки  $3,64 \text{ \AA}$  маємо таку картину. Радіуси Т- і О-міжвузля становлять відповідно  $0,34$  і  $0,58 \text{ \AA}$ . В цьому випадку водню краще розміщуватися в О-міжвузлях.

Щоб експериментально вивчити положення атомів водню в кристалічній решітці, використовують метод каналювання іонів [21], в якому для аналізу засто-

совують іони високих енергій (~1 MeV). За допомогою цього методу експериментально довели, що в ідеальному кристалі зазвичай найвигіднішими з енергетичної точки зору міжвузловими позиціями для розміщення атома водню є октаедричні положення в ГЦК металах та тетраедричні положення в ОЦК металах [22].

Рис. 3. Криві потенціальної енергії  $E$  взаємодії атомарного водню з ГЦК (1) та ОЦК (2) кластерами заліза.

Fig. 3. Potential energy curves  $E$  of hydrogen atom interaction with FCC- (1) and BCC-iron (2) clusters.



Розрахована енергія розчинення атома водню для кластера ОЦК заліза в тетраедричному положенні становить 0,26 eV, а в октаедричному – -0,05 eV. Від’ємний знак енергії розчинення вказує на термодинамічну нестабільність атома водню в О-міжвузлях кластера ОЦК заліза. Тобто атому водню енергетично вигідніше займати Т-міжвузля кластера. Одержане значення енергії розчинення водню співпадає із результатами розрахунків інших авторів різними методами [8]. Для ГЦК заліза отримали від’ємні значення енергії розчинення атома водню як для О-, так і для Т-положень (-0,038 та -0,071 eV відповідно). Незважаючи на від’ємний знак енергії, атом водню буде переважно займати О-положення кластера ГЦК заліза, що підтверджує результати, отримані раніше [23].

Однак положення атома водню в ідеальній кристалічній ґратці не завжди однозначні – за певних умов атоми водню можуть частково займати і енергетично “невигідні” місця. Аналіз літературних даних [5] свідчить, що різкий стрибок на температурних залежностях розчинності і коефіцієнта дифузії, який зазвичай пояснюють впливом домішок і дефектів, спостерігають і в експериментах із монокристалічними металами. Це пояснюють можливістю термічно активованого переходу атомів водню з Т-міжвузля в енергетично менш вигідні О-міжвузля. Розміщення атомів водню не тільки в Т-, але і в О-положеннях ОЦК ґратки підвищує імовірність перескоків атома водню в сусідні міжвузля. Одночасне заселення О- і Т-міжвузля є характерне для багатьох металів, у тому числі рідкоземельних.

Розраховували також міллікенівські заряди  $q$  на атомі водню під час його адсорбції та проникнення в кластери заліза. Отримані залежності свідчать про різний за знаком заряд на атомі водню на поверхні кластерів заліза та в їх об’ємі (рис. 4). На поверхні в адсорбованому стані спостерігають перенесення часткового заряду з поверхневих атомів заліза на атом водню, внаслідок чого водень володіє незначним від’ємним зарядом (від -0,01e до -0,2e для кластера ГЦК заліза та від -0,02e до -0,1e для кластера ОЦК заліза) залежно від віддалі  $d$ . Загалом водень в металах може знаходитись у різних зарядових станах – у вигляді протонів  $H^+$ ,  $H^0$  та  $H^-$ . На сьогодні немає чіткої відповіді стосовно цього [24]. Переважна більшість авторів вважає, що водень у метали може бути тільки у вигляді протона (катіонна теорія) і саме завдяки цьому забезпечується висока рухливість водню (малі розміри  $H^+$ , тобто стеричний чинник є головний) [5]. Деякі вчені вважають, що енергетично вигідніше утворювати в металі квазійон  $H^-$  з двома електронами на валентній орбіталі, ніж віддавати єдиний електрон (аніонна теорія) [25]. Використання квантової хімії [26] для розрахунку водню в металах дало змогу довести, що чистого протона в металі не існує, тобто атом водню повністю не віддає свій електрон, а лише існує частковий перенос заряду на атом заліза, і навпаки.

Це пояснюють тим, що електрон обертається навколо і ядра атома заліза, і ядра атома водню (протона). Таким чином, розрахунки підтверджують механізм часткового перенесення заряду із атома водню на атоми заліза, внаслідок чого він набуває додатного значення.

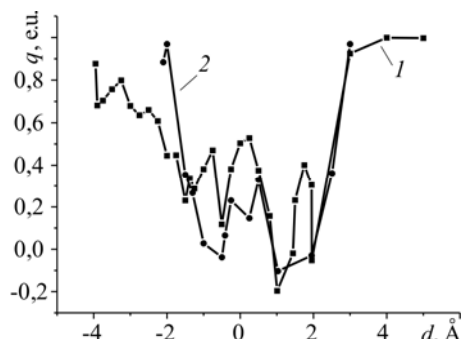


Рис. 4. Розрахований заряд  $q$  на атомі водню залежно від його розміщення  $d$  в ГЦК (1) та ОЦК (2) кластерах заліза.

Fig. 4. Computed charge  $q$  on the hydrogen atom, depending on its location  $d$  in the FCC (1) and BCC (2) iron clusters.

Отже, використовуючи квантово-хімічний метод функціонала густини для розрахунку проникнення атомарного водню в кластери заліза, можна на основі аналізу кривих потенціальної енергії взаємодії в системі метал–водень та розподілу заряду на атомі водню оцінити абсорбційні властивості заліза різної кристалічної будови. Зокрема, отримані результати показують, що ОЦК структура ( $\alpha$ -залізо) з більшою вірогідністю абсорбує атомарний водень, порівняно із ГЦК структурою (аустенітна сталь). Застосований метод коректно описує залежність заряду на атомі водню від віддалі його проникнення в об'єм заліза.

Таким чином, отримані результати показали ефективність методів квантової хімії, зокрема методу функціонала густини в кластерному наближенні для вивчення взаємодії водню з металами та сплавами. Запропонований підхід має широку перспективу для прогнозування на атомно-молекулярному рівні поведінки існуючих та нових матеріалів у водневих середовищах.

**РЕЗЮМЕ.** Построена кластерная модель взаимодействия атомарного водорода с поверхностью  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железа и проведены квантово-химические расчеты системы Fe–H с использованием метода функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом RPBE-GGA. Получены кривые потенциальной энергии взаимодействия атомарного водорода с кластерами железа ОЦК и ГЦК структуры и установлены активационные барьеры его адсорбции, проникновения в подповерхностный слой и миграции между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями кластеров. Рассчитано энергии растворения атомарного водорода в различных абсорбционных местах кластеров и выявлены стабильные энергетические состояния водорода в октаэдрических положениях ГЦК кластера железа. Проанализировано зарядовое состояние атомарного водорода как на поверхности, так и в объемных положениях кластеров и подтверждено механизм частичного переноса заряда в системе железо–водород.

**SUMMARY.** A cluster model of the hydrogen atom interaction with the surface of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -iron is constructed. The quantum-chemical calculations of the Fe–H system using density functional theory with the exchange-correlation functional RPBE-GGA are carried out. The curves of potential energy of the hydrogen atom interaction with iron clusters of BCC and FCC structure are calculated. The activation barriers of hydrogen adsorption, penetration into the subsurface layer and migration between the tetrahedral and octahedral positions of clusters are considered. The energy of atomic hydrogen dissolution in different absorption cluster locations is calculated. The stable hydrogen energy states in the octahedral positions of the FCC-iron cluster are detected. The charge states of the atomic hydrogen on the surface and inside the cluster bulk are analyzed and the mechanism of the partial charge transfer in the iron–hydrogen system is proved.

1. Матыцина З. А., Щур Д. В. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. – Днепропетровск: Наука и образование, 2002. – 420 с.

2. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System. – Berlin: Springer Series in Materials Science, 2005. – 500 p.
3. *Effects of hydrogen on materials* / Ed. by B. Somerday, P. Sofronis, R. Jones. – Ohio, Materials Park: ASM International, 2009. – 766 p.
4. Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 1998. – 208 с.
5. *Взаимодействие водорода с металлами* / В. Н. Агеев, И. Н. Бекман, О. П. Бурмистрова и др. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
6. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgiya, 1985. – 216 с.
7. Greeley J. and Mavrikakis M. Surface and subsurface hydrogen: adsorption properties on transition metals and near-surface alloys // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – **109**, № 8. – P. 3460–3471.
8. Jiang D. E. and Carter E. A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc-Fe from first principles // *Physical Review.* – 2004. – **70**, № 6. – P. 064102.1–064102.9.
9. Aboud S. and Wilcox J. A density functional theory study of the charge state of hydrogen in metal hydrides // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – **114**, № 24. – P. 10978–10985.
10. *Ab-initio* molecular dynamics simulation of hydrogen diffusion in  $\alpha$ -iron / J. Sanchez, J. Fullera, M. C. Andrade, P. L. de Andres // *Phys. Rev. B.* – 2010. – **81**, № 13. – P. 132102–132105.
11. *Interatomic* potentials and atomistic calculations of some metal hydride systems / S. J. Liu, S. Q. Shi, H. Huang, C. H. Woo // *J. of Alloys and Compounds.* – 2002. – **330–332**. – P. 64–69.
12. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // *Surface Science Reports.* – 1988. – **9**, № 1–3. – P. 1–163.
13. *StoBe2013*. Version 3.2 ed., 2013 / K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida et al. – <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/StoBe/index.html>
14. Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**, № 18. – P. 3865–3868.
15. Hammer B., Hansen L. B., and Norskov J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew–Burke–Ernzerhof functionals // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**, № 11. – P. 7413–7421.
16. *Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3D transition metal systems* / P. Calaminici, F. Janetzko, A. M. Koster et al. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **126**, № 4. – P. 044108.1–044108.10.
17. Huzinaga S., Andzelm J., and Klobukowski M. Gaussian basis sets for molecular calculations. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 426 p.
18. Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions // *J. Chem. Phys.* – 1955. – **23**, № 10. – P. 1833–1840.
19. Андрієвський Р. А. Водород в наноструктурах // *Успехи физических наук.* – 2007. – **177**, № 7. – С. 721–735.
20. Kresse G. and Hafner J. First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110) // *Surf. Sci.* – 2000. – **459**, № 3. – P. 287–302.
21. Петров Н. Н., Аброян И. А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 160 с.
22. Carstani H. D. Interstitial positions and vibrational amplitudes of hydrogen in metals investigated by fast ion channelling // *Phys. Status solidi (A).* – 1980. – **59**. – P. 11–26.
23. *Ab initio* study of iron and iron hydride: III. Vibrational states of H isotopes in Fe, Cr and Ni / Elsasserzyk, H. Krimmely, M. Fahnley et al. // *C. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – **10**, № 23. – P. 5131–5146.
24. Сміян О. Д. Водень в металі як бозонна рідина // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – **5**, № 4. – С. 750–757.
25. Фаст Дж. Взаимодействие металлов с газами: кинетика и механизм реакций. – М.: Metallurgiya, 1975. – Т. 2. – 352 с.
26. Shela Aboud and Jennifer Wilcox. A Density Functional Theory Study of the Charge State of Hydrogen in Metal Hydrides // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – **114**. – P. 10978–10985.

Одержано 25.04.2013