

PACS numbers: 61.50.Ks, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 75.50.Bb, 81.30.Bx, 82.60.Cx, 82.60.Lf

## Термодинамика образования гидрогенизированного пермаллоя при высоком давлении на основе подхода из первых принципов

А. Е. Красовский

*Институт магнетизма НАН и МОН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36<sup>б</sup>,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследована термодинамика образования гидрогенизированного пермаллоя при высоком давлении в рамках первопринципного подхода. Термодинамические потенциалы реакций образования фаз с различным содержанием водорода рассчитаны на основе теории функционала электронной плотности. Построена фазовая диаграмма системы пермаллой–водород в широком интервале давлений, которая подтверждает устойчивость таких соединений при заданных термодинамических параметрах. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными демонстрирует хорошее согласие между теоретической и экспериментальной фазовыми диаграммами.

Досліджено термодинаміку утворення гідрогенізованого пермаллою під високим тиском у рамках першопринципного підходу. Термодинамічні потенціали реакцій утворення фаз з різним вмістом водню розраховано на основі теорії функціонала електронної густини. Побудовано фазову діаграму системи пермаллой–водень у широкому інтервалі тисків, яка підтверджує стійкість таких сполук при заданих термодинамічних параметрах. Зіставлення з наявними експериментальними даними демонструє хороше узгодження між теоретичною і експериментальною фазовими діаграммами.

Thermodynamics of formation of the hydrogenated permalloy is explored at a high pressure within the scope of the *ab initio* approach. Thermodynamic potentials of reactions of formation of the phases with the various content of hydrogen are calculated on the basis of the density functional theory. The permalloy–hydrogen phase diagram in a wide range of pressures is plotted and confirms stability of such compounds at given thermodynamic parameters. Comparison with available experimental data shows a good agreement between the theoretical and experimental phase diagrams.

**Ключевые слова:** водород в металлах, пермаллой, высокие давления, термодинамика насыщения металлов водородом.

(Получено 27 июня 2012 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что водород — весьма активный химический элемент, который имеет тенденцию формировать соединения с металлами — гидриды. Благодаря его высокому коэффициенту диффузии, водород легко распространяется по металлу, концентрируясь в определённых областях металлической матрицы.

В современной физике твёрдого тела проблему водорода в металлах можно разделить на три больших подраздела в зависимости от значений внешних термодинамических параметров. Во-первых, это водород в металлах при атмосферном давлении и температурах, близких к комнатной. Здесь наибольший интерес представляет задача хранения водорода в металле с возможностью достаточно лёгкого его извлечения для последующего использования в топливных ячейках или двигателях внутреннего сгорания. В этом случае желательно, чтобы отношение концентрации атомов водорода к концентрации атомов металла  $H/Me \rightarrow \max$ . В конструкционных материалах, наоборот, присутствие водорода нежелательно, т.к. это часто приводит к водородной хрупкости даже при  $H/Me \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ . Образование молекулярного водорода внутри пустот или дефектов за счёт рекомбинации мигрирующих атомов водорода приводит к появлению дополнительного внутреннего давления. Как следствие, такая напряжённая зона может работать как зародыш хрупкого излома.

Во-вторых, за последние десятилетия насыщение водородом при высоких давлениях, или, более того, при экстремальных условиях, вызывает большой интерес [1] преимущественно благодаря возможностям современной экспериментальной техники. Здесь удаётся достичь  $H/Me \cong 1$  для металлов, которые при нормальных условиях воспринимают водород лишь в незначительных количествах, таких как Al, Fe, Ni, Pt, Cu, Ag и др.

В-третьих, представляет интерес поведение водорода в некоторых металлах при сверхвысоких давлениях порядка 200–300 ГПа, что особенно важно для физики внутреннего строения планет. Исследования внутреннего ядра Земли посредством сейсмических волн показали, что его плотность несколько ниже (около 4–7%), чем плотность чистого кристаллического железа при соответствующих условиях [2, 3], в связи с чем было предложено, что этот дефицит плотности может быть объяснён наличием некоторых лёгких элементов в твёрдом растворе. Водород является одним из самых перспективных кандидатов из этих лёгких элементов из-за его наибольшей распространённости во Вселенной. Многие работы (см., например, [4–7]) были посвящены возможности наличия зна-

чительного количества водорода во внутреннем ядре. Однако хорошо известно, что водород с трудом растворяется в никеле и практически не растворяется в железе при нормальных условиях. Ситуация радикально изменяется при высоких давлениях. Исследования системы Fe–H продемонстрировали, что водород успешно растворяется в железе при высоких давлениях ( $H/Fe \cong 1$  при давлениях, больших 100 кбар) [8–10]. Поскольку твёрдый раствор  $FeH_x$  быстро разлагается на железо и газ  $H_2$  при декомпрессии до атмосферного давления, то настолько высокая летучесть водорода должна была бы приводить к его полной потере в процессе аккреции Земли. Следовательно, такой сценарий требует привлечения некоторых дополнительных реалистических механизмов удерживания водорода в течение образования внутреннего ядра, а именно, рассмотрение реакции между железом и водой в прото-Земле [6].

Иная ситуация имеет место для гидрида никеля  $NiH_x$ . Никель поглощает заметное количество водорода при намного меньших давлениях, чем железо. При давлениях  $H_2$  свыше 10 кбар, водород проникает в матрицу никеля, формируя твёрдые растворы. Ниже критической точки ( $\sim 660$  К,  $\sim 17$  кбар) этот твёрдый раствор  $NiH_x$  распадается с образованием обеднённого водородом твёрдого раствора и нестехиометрической обогащённой водородом  $\beta$ -фазы гидрида, где H занимает октаэдрические междоузлия [11, 12]. Подобно гидридам железа и никеля, тройные соединения Fe–Ni–H не были обнаружены при нормальных условиях [13, 14]. Барановски [15, 16] показал, что тройные твёрдые растворы, подобные гидридам никеля, формируются в этой системе вплоть до примерно 25 ат.% Fe при умеренных давлениях (до 30 кбар). К тому же, многие авторы подчёркивали (см., например, [17]), что фазовый переход порядок–беспорядок (по водороду) в случае сплавов  $FeNi_3H_x$  происходит при температуре Курнакова (упорядочение по Fe и Ni). Появление дальнего атомного порядка в этом сплаве приводит к увеличению растворимости водорода. Матысина и др. [18] также пришли к такому же заключению. Это обстоятельство дало нам возможность предположить в качестве матрицы для низколежащих слоёв внутреннего ядра упорядоченный сплав  $FeNi_3$ , что облегчает продвижение гипотезы о гидрогенизации такого интерметаллида [19].

Практический интерес представляют следующие обстоятельства. Железоникелевые сплавы с химическим составом, близким к пермаллою, широко используются в термоядерных реакторах, в электролитических реакциях, где они подвергаются интенсивному наводороживанию. Кроме того, такие сплавы могут оказаться перспективными при создании стационарных устройств для хранения водорода. Также представляет интерес рассмотрение возможности растворения водорода во внутреннем ядре Земли, представляющем собой железоникелевый сплав.

Исследование каждого из этих подразделов проблемы водорода в металлах не только требует специализированного (иногда весьма уникального) экспериментального оборудования, но и вызывает к жизни весьма различные теоретические подходы, учитывающие те или иные типы взаимодействий при различных внешних параметрах. Большинство из теоретических исследований, посвящённых наводороживанию железа и никеля, основаны на приближении локальной электронной плотности при нулевой температуре, то есть в обычно принимаемом подходе [20–25]. В некоторых из этих работ предприняты попытки оценить стабильность этих гидридов посредством вычисления разности полных энергий между гидридом и реагентами — металлом и водородом. Такой подход позволил дать лишь качественную картину энергетики наводороживания.

В этой связи закономерно возникает вопрос о термодинамике реакции образования гидридов, вычисленной из первых принципов. Именно рассмотрению этой проблемы применительно к гидрогенизации пермаллоя  $\text{FeNi}_3$  и посвящена настоящая работа. Отметим, что в этом случае, как и в случае чистого  $\text{Ni}$ , ситуация осложняется сохранением спиновой поляризации вплоть до высоких давлений. Для решения указанной задачи в нашей работе предлагается объединить два подхода. Сначала производится расчёт электронной структуры интерметаллического соединения  $\text{FeNi}_3\text{H}_x$ , методика которого представлена в разделе 2. Затем в разделе 3 рассматриваются уравнения термодинамики последовательных реакций наводороживания пермаллоя. Их решение позволяет построить теоретическую фазовую диаграмму насыщения пермаллоя водородом под давлением. Далее полученные результаты сопоставляются с доступными экспериментальными данными, и мы делаем соответствующие выводы.

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЁТА ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ГИДРИДОВ

В настоящей работе мы выполнили *ab initio* самосогласованные расчёты электронной структуры основного состояния сплава  $\text{FeNi}_3\text{H}_x$ , в широком интервале давлений. Все вычисления выполнены полнопотенциальной версией релятивистского спин-поляризованного линейного метода маффин-тин орбиталей (LMTO) [26]. Все релятивистские и спиновые эффекты учитывались как для валентных, так и для полуостовных электронов. Для электронов ионных остовов решалось полное уравнение Дирака без учёта спиновой поляризации. Вычисления проводились посредством двух перекрывающихся энергетических панелей, в первой из которых были определены базисные орбитали, относящиеся к  $3s$ -,  $3p$ - полуостовным состояниям Fe и Ni, а во второй — валентные  $4s$ -,  $4p$ -,  $3d$ - и  $4f$ -

совместно с  $1s$ -,  $1p$ -состояниями Н. Использовался один параметр кинетической энергии ( $\kappa^2$ ) отдельно для каждого из хвостов  $3s$ -,  $3p$ -орбиталей и два — для валентных состояний, т.е. всего шесть значений. Мы нашли, что такой выбор двойного базисного набора важен для корректного воспроизведения электронной структуры исследуемого интерметаллида в широком интервале давлений.

Формализм функционала плотности, в принципе, точно воспроизводит свойства основного состояния. Однако, обменно-корреляционное взаимодействие известно только приблизительно. Мы применили градиентные поправки к приближению локальной спиновой плотности (LSDA) в соответствии с обобщённым градиентным приближением (GGA) [27]. Такое усовершенствование является существенным, чтобы получить корректное основное состояние особенно при низких давлениях. Вследствие сильного сжатия кристаллической решётки объем зоны Бриллюэна ( $BZ$ ) увеличивается и валентная зона расширяется. Для интегрирования по  $BZ$  использовалась решётка Монкоста размера  $30 \times 30 \times 30$  для всех степеней сжатия. Критерий сходимости зарядовой и спиновой плотности был выбран равным  $10^{-4}e$ . Такой выбор параметров необходим, чтобы гарантировать сходимость самосогласованной процедуры для полной энергии. Радиусы касающихся Fe–H, Ni–H МТ-сфер были выбраны таким образом, чтобы на них совпадали усреднённые значения кристаллического потенциала. Другие детали расчёта энергетической зонной структуры были такими же, как и в наших предыдущих работах [26, 28].

Рассмотрим теперь вопрос об энергии нулевых колебаний атомов решётки. В вычислениях из первых принципов ионные остовы рассматриваются как классические частицы, т.е. не принимаются во внимание квантовомеханические аспекты их движения. Из-за минимальной массы атома водорода величина энергии его нулевых колебаний становится сравнимой с результатами теплоты формирования гидрида, причём этот эффект тем больше, чем выше давление. Расчёт полного фононного спектра сложных спин-поляризованных соединений представляет собой чрезвычайно трудоёмкую задачу. Поэтому чтобы оценить эти колебательные моды, мы вычисляем поправки на энергии нулевых колебаний в квазигармоническом приближении, а именно, мы используем алгоритм GIBBS [29]. В этой квазигармонической самосогласованной модели Дебая потенциал Гиббса фононов имеет вид

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + W_{\text{vib}}(V, T), \quad (1)$$

где  $E(V)$  есть полная энергия на элементарную ячейку, член  $PV$  учитывает условие постоянного гидростатического давления,  $W_{\text{vib}}(V, T)$  — свободная энергия Гельмгольца колебаний решётки:

$$W_{\text{vib}}(V, T) = nk_B \left\{ \frac{9}{8} \Theta + T \left[ 3 \ln \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D \left( \frac{\Theta}{T} \right) \right] \right\}. \quad (2)$$

Здесь  $\Theta(V)$  — температура Дебая,  $D(\Theta/T)$  — функция Дебая,  $n$  — число атомов в элементарной ячейке и  $k_B$  — постоянная Больцмана. Член  $9\Theta/8$  описывает нулевые колебания. Таким образом, вклады в  $W_{\text{vib}}$  как металлических, так и водородных атомов учитываются одновременно. Хотя такой подход корректно учитывает только акустические колебания решётки, он позволяет включить в рассмотрение температуру, правда только колебаний решётки. С другой стороны, при высоких давлениях взаимодействие между атомами растёт, амплитуды колебаний атомов от их равновесного положения уменьшаются, оптические моды колебаний подавляются, так что адекватность квазигармонической модели Дебая возрастает.

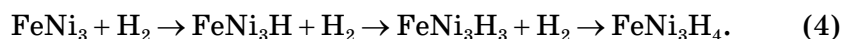
### 3. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ

Реакция взаимодействия водорода с металлом имеет вид



Отметим, что наиболее удобно нормировать коэффициенты таких реакций на одну молекулу  $\text{H}_2$ , поскольку потенциал Гиббса реакции будет тогда мерой химического потенциала водорода в равновесии между металлом и гидридом [21].

Как хорошо известно из экспериментальных данных и из теоретических предпосылок, реакции наводороживания (3) протекают последовательно, т.е. содержание водорода в гидриде увеличивается по мере увеличения давления водорода. Однако моделирование непрерывного протекания этих реакций «из первых принципов» представляет непреодолимые трудности. Мы аппроксимируем этот процесс посредством разбиения его на следующие стадии:



Здесь мы рассматриваем образующиеся гидриды как упорядоченные твёрдые растворы водорода в металлической матрице и не рассматриваем пренебрежимо малый эффект заполнения тетраэдрических междоузлий, когда  $\text{H}/\text{Me} \geq 1$ .

Каждую из реакций (4) удобно представить в виде формулы



где индекс  $R$  нумерует стадию реакции, стехиометрический коэф-

коэффициент  $v^R = 2/(y^R - x^R)$  для каждой стадии. Как известно, любую химическую реакцию  $R$  можно представить в виде [30, 31]

$$\sum_i v_i^R F_i^R = 0. \quad (6)$$

Здесь  $v_i^R$  — стехиометрические коэффициенты при химических формулах  $F_i^R$  индекс  $i$  пробегает по всем реагентам ( $v_i < 0$ ) и продуктам реакции ( $v_i > 0$ ).

В соответствии с условиями эксперимента мы рассматриваем реакцию наводороживания как протекающую при постоянных температуре  $T$  и давлении  $P$ . В условиях равновесия химической реакции термодинамический потенциал Гиббса [30, 32]

$$G = U - TS + PV \quad (7)$$

должен быть минимален при заданных  $T$  и  $P$ . Тогда в стандартных обозначениях

$$dG_{T,P} = dU - TdS + PdV = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i, \quad (8)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (9)$$

Здесь  $n_i$  — число молей компонента  $i$ ;  $n_j$  пробегает по всем компонентам, за исключением  $i$ . Тогда условие химического равновесия в замкнутой системе (сохранение постоянства числа атомов каждого сорта) сводится к равенству нулю химического сродства  $A$  [30, 31]

$$A^R = -\sum_i v_i^R \mu_i^R = 0. \quad (10)$$

Здесь  $\sum v_i \mu_i$  есть просто разница парциальных потенциалов Гиббса между продуктами реакции и реагентами.

Перейдём теперь к вычислению химического сродства  $A$  (10) для реакций (5). Далее сделаем следующее вполне разумное предположение. Будем считать, что энергии связи «молекул» гидридов и металла с соответствующим твёрдым телом для каждой из реакций  $R$  отличаются весьма незначительно. Тогда разностью этих энергий можно пренебречь и, следовательно, считать химические потенциалы гидридов и металла как чистых веществ, т.е. как молярный потенциал Гиббса [30]

$$\mu_i^R \cong (\bar{G}_i^R)_{T,P}. \quad (11)$$

Поскольку для удобства мы записали все реакции (5) так, чтобы они были нормированы на одну молекулу  $\text{H}_2$ , то  $v_{\text{H}_2}^R = 1$ . Тогда в соответствии с (5), для каждой стадии реакции  $R$  химическое сродство  $A^R$  (10) принимает вид

$$-A^R = \Delta \bar{G}^R = v^R \left[ \bar{G}^R(\text{FeNi}_3\text{H}_{y^R}) - \bar{G}^R(\text{FeNi}_3\text{H}_{x^R}) \right] - \mu_{\text{H}_2}^R. \quad (12)$$

Отметим, что, если химическое сродство  $A^R > 0$ , то реакции (5) протекают самопроизвольно слева направо; случай  $A^R = 0$  соответствует условию стабильного химического равновесия.

Для решения нашей задачи необходимо определение химического потенциала водорода при высоких давлениях. К сожалению, к настоящему времени теоретические расчёты фазовой диаграммы водорода в широком интервале давлений и температур не обеспечивают достаточного согласия с экспериментальными данными (см. обзорную статью [33] и более современные работы [34, 35]). В то же время в работе [33] предложено трёхпараметрическое феноменологическое уравнение состояния водорода, полученное интерполяцией экспериментальных данных по широкому интервалу давлений на основе уравнения состояния Вине [36], вплоть до рентгеновской дифрактометрии кристаллического водорода в алмазной наковальне:

$$E_{\text{H}_2}(V) = E_{\text{H}_2}^0 + 9K_0 V_0 \eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[\eta(1 - y)]\}, \quad (13)$$

$$P_{\text{H}_2}(V) = -\frac{\partial E_{\text{H}_2}}{\partial V} = 3K_0 y^{-2} (1 - y) \exp[\eta(1 - y)], \quad (14)$$

где  $y = x^{1/3} = (V/V_0)^{1/3} = (\rho_0/\rho)^{1/3}$ ,  $V_0$  и  $\rho_0 = 0,0435$  моль·см<sup>3</sup> есть молярный объём и плотность кристаллического водорода при атмосферном давлении и нулевой температуре,  $K_0 = 0,1724$  ГПа — модуль всестороннего сжатия,  $\eta = 1,5(K'_0 - 1)$ ,  $K'_0 = dK_0/dP = 7,194$ . Экспериментальное значение энергии молекулы газа при нормальных условиях  $E^0(\text{H}_2) = -31,68765$  эВ [37–39].

На первый взгляд может показаться странным, что уравнение состояния водорода в широком интервале давлений, включающем изменение агрегатного состояния, может быть представлено гладкой функцией, представленной аналитическим выражением. Однако хорошо известно, что твёрдый водород представляет собой молекулярный кристалл, причём химический потенциал молекулы водорода  $\mu(\text{H}_2)$  весьма мал — порядка 1 мэВ, поскольку температура плавления  $T_{\text{пл}} \cong 14$  К, а температура кипения  $T_{\text{кип}} \cong 20$  К. Поэтому скачки на экспериментальной кривой уравнения состояния должны быть величинами такого же порядка, во всяком случае, до предполагаемого фазового перехода с 8% увеличением плотности при 400 ГПа [40].



Тогда потенциал Гиббса реакции образования гидридов (12) с учётом колебаний решётки (1) принимает вид

$$\Delta \bar{G}^R = v^R \left\{ E(\text{FeNi}_3\text{H}_{y^R}) + W_{\text{vib}}(\text{FeNi}_3\text{H}_{y^R}) - E(\text{FeNi}_3\text{H}_{x^R}) - \right. \\ \left. - W_{\text{vib}}(\text{FeNi}_3\text{H}_{x^R}) + P_{\text{H}_2} \left[ V(\text{FeNi}_3\text{H}_{y^R}) - V_{\text{H}_2}(\text{FeNi}_3\text{H}_{x^R}) \right] \right\} - E_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2} . \quad (15)$$

Здесь  $E$  — полная энергия гидрида или металла, рассчитанная на элементарную ячейку,  $V$  — её объем,  $P(\text{H}_2)$  — давление водорода, при котором протекает данная реакция  $R$ ,  $V(\text{H}_2)$  — объём, приходящийся на молекулу водорода.

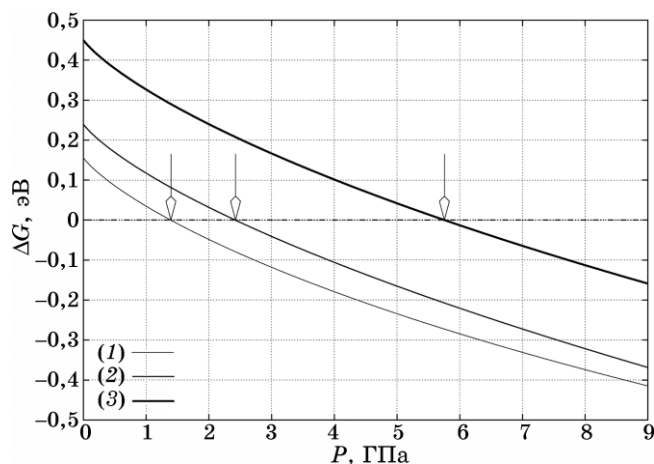
В термодинамике образования гидридов важное место занимает проблема учёта энергии упругих взаимодействий растворенных атомов водорода в гидриде, которая ни в коем случае не является малой и составляет порядка 20 кДж/моль [41]. Несомненным достоинством первопринципного подхода, используемого в настоящей работе, является то, что эти взаимодействия учитываются при вычислении полной энергии кристалла в процессе расчёта электронной структуры.

Предложенная в настоящей работе методика во многом подобна методике из работы [42], посвящённой теоретическому исследованию моногидрида платины PtH, который образуется при давлении порядка 20 ГПа. В этой работе, однако, не учитывалась постепенность протекания реакции наводороживания при повышении давления водорода.

На рисунке 1 представлены результаты расчёта термодинамического потенциала (15) при температуре эксперимента для реакций (5). Стрелками на рисунке отмечены давления, при которых химическое сродство  $A$  (12) обращается в нуль, т.е. данная реакция находится в равновесии. В полном согласии с экспериментом [43] находится то обстоятельство, что чем выше содержание водорода в реагенте, тем при более высоком давлении будет происходить последующая реакция наводороживания.

Другой важной особенностью повышения растворимости с давлением, показанной на этом рисунке, есть тот факт, что по мере увеличения давления водорода процесс растворения для всех реакций изменяется от эндотермического до экзотермического. Физически, это является результатом того факта, что в выражении (15) величина  $\Delta V_{\text{hydride}}$  меньше, чем молекулярный объём в конденсированном водороде  $V(\text{H}_2)$ , и значит член  $P(\text{H}_2)[\Delta V_{\text{hydride}} - V(\text{H}_2)]$  имеет тенденцию компенсировать положительную теплоту растворения (т.е. эндотермический процесс) при больших значениях  $P(\text{H}_2)$ .

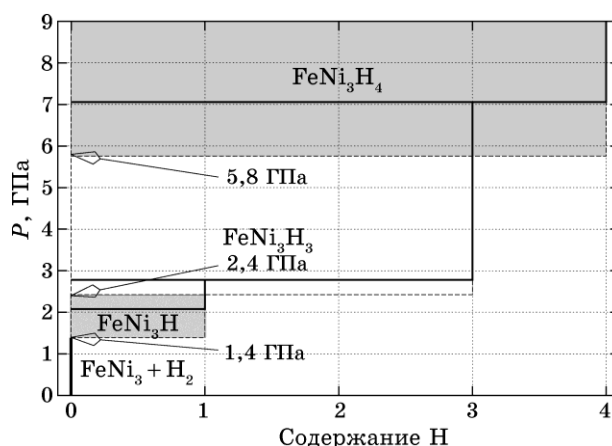
Знание критических точек давления даёт нам возможность построить теоретическую фазовую диаграмму образования гидроге-



**Рис. 1.** Теоретически рассчитанные термодинамические потенциалы (в эВ) реакций (5) при температуре 523 К: (1) —  $2\text{FeNi}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeNi}_3\text{H}$ , (2) —  $\text{FeNi}_3\text{H} + \text{H}_2 = \text{FeNi}_3\text{H}_3$ , (3) —  $2\text{FeNi}_3\text{H}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeNi}_3\text{H}_4$ . Стрелками отмечены теоретически рассчитанные значения давления, при которых данная реакция находится в стабильном химическом равновесии.

низированного пермаллоя, которая представлена на рис. 2. Пунктирные линии заключают области существования соответствующих фаз, полученные теоретически (прямоугольники с оттенками серого), тогда как сплошные линии ограничивают области существования этих фаз, измеренные экспериментально на твёрдых растворах  $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{3,2}\text{H}_x$  при 250°C [43].

Как видно из приведённого рисунка, при повышении давления от атмосферного до 1,395 ГПа (экспериментальное значение — 2,082 ГПа) гидрид не образуется, и сосуществуют только две фазы:  $\text{FeNi}_3$  и водород. Начиная с 1,395 ГПа, образуется гидрид с низким содержанием водорода  $\text{FeNi}_3\text{H}$ , который существует вплоть до 2,425 ГПа (экспериментальное значение — 2,780 ГПа). При 2,425 ГПа  $\text{FeNi}_3\text{H}$  превращается в  $\text{FeNi}_3\text{H}_3$ , который существует до 5,755 ГПа, (эксперимент даёт от 2,780 до 7,060 ГПа). Наконец, выше 5,755 ГПа (эксперимент — от 7,060 ГПа) существует только полностью насыщенный водородом  $\text{FeNi}_3\text{H}_4$  (как было отмечено выше, мы не рассматриваем весьма незначительный вклад от заполнения тетраэдрических междоузлий). Таким образом, теоретически полученные точки критических давлений, при которых происходит начало формирования новых фаз, систематически занижены по сравнению с экспериментальными значениями, причём этот эффект тем больше, чем выше концентрация водорода в гидриде. Это может быть объяснено некоторой недооценкой вклада энергии нулевых колебаний атомов водорода, а именно отсутствием учёта оптических ветвей их фононного



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма образования гидрогенизированного пермаллоя. Стрелки указывают на теоретические значения давлений образования фаз.

спектра. Несколько отличается также стехиометрия исследованных экспериментально твёрдых растворов  $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{3,2}\text{H}_x$ , от теоретически исследованных упорядоченных  $\text{FeNi}_3\text{H}_x$ . Заметим также, что теоретическая фазовая диаграмма имеет ступенчатый вид в отличие от плавной, приведённой в работе [43], что вызвано разбиением процесса наводороживания на дискретные последовательные реакции при теоретическом моделировании. Более того, такое разбиение на более детальные стадии также должно несколько улучшить воспроизведение экспериментальных результатов.

Из приведённой диаграммы видно, что, несмотря на сделанные в процессе расчёта приближения, согласие между теорией и экспериментом достаточно удовлетворительное, что вселяет надежду на перспективность предложенного в настоящей работе первопринципного подхода по расчёту фазовых диаграмм в широком интервале давлений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследована термодинамика образования гидрогенизированного пермаллоя при высоком давлении в рамках первопринципного подхода. Термодинамические потенциалы реакций образования фаз с различным содержанием водорода рассчитаны на основе теории функционала электронной плотности. Представлено теоретическое обоснование того факта, что растворимость водорода существенно возрастает с давлением водорода, поскольку процесс растворения изменяется при этом от эндотермического до экзотер-

мического. Такой подход дал возможность построить фазовую диаграмму системы пермаллой–водород в широком интервале давлений, подтверждающую устойчивость таких соединений при заданных термодинамических параметрах. Сопоставление с имеющимися экспериментальными данными демонстрирует хорошее согласие теоретической и экспериментальной фазовых диаграмм.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.*, **59**: 29 (1996).
2. J. P. Poirier, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**: 319 (1994).
3. A. Jephcoat and P. Olson, *Nature*, **325**: 332 (1987).
4. D. J. Stevenson, *Nature*, **268**: 130 (1977).
5. Y. Fukai and T. Suzuki, *J. Geophys. Res.*, **91**, No. B9: 9222 (1986).
6. T. Okuchi, *Science*, **278**, No. 5344: 1781 (1997).
7. Q. Williams and R. J. Hemley, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **29**: 365 (2001).
8. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva et al., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **252**, No. 6: 1384 (1980) (in Russian); English translation: *Soviet Physics–Dokl.*, **25**: 490 (1980).
9. Y. Fukai, A. Fukizawa, K. Watanabe, and M. Amano, *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, No. 5: L318 (1982).
10. Y. Fukai and H. Sugimoto, *Trans. Japan Inst. Metals*, **24**, No. 11: 733 (1983).
11. Y. Sakamoto, K. Yuwasa, and K. Hirayama, *J. Less-Common Metals*, **88**: 115 (1982).
12. Y. Shizuku, S. Yamamoto, and Y. Fukai, *J. Alloys Comp.*, **336**: 159 (2002).
13. M. L. Wayman and G. C. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 103 (1971).
14. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva et al., *Fizika Tverdogo Tela*, **20**, No. 9: 2680 (1978) (in Russian); English translation: *Soviet Physics–Solid State*, **20**: 1548 (1978).
15. B. Baranowski, *Ber. Bunsen-Gesellschaft Phys. Chem.*, **76**, No. 8: 714 (1972).
16. B. Baranowski and S. Filipek, *Roczniki Chemii*, **41**, No. 11: 2165 (1973) (in Polish).
17. S. Yu. Zaginaychenko, Z. A. Matysina, and M. I. Milyan, *Phys. Met. Metallogr.*, **70**: 60 (1990) (Translated from *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **9**: 63 (1990)).
18. Z. A. Matysina and M. I. Milyan, *Russ. Metall.*, **2**: 171 (1990) (Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metall.*, **2**: 175 (1990)).
19. А. Е. Красовский, *Успехи физ. мет.*, **11**: 1001 (2010).
20. O. B. Christensen et al., *Phys. Rev. B*, **41**, No. 18: 12413 (1990).
21. H. Smithson et al., *Phys. Rev. B*, **66**, No. 14: 144107 (2002).
22. X. San et al., *Phys. Rev. B*, **74**, No. 5: 052405 (2006).
23. M. E. Pronsato, G. Brizuela, and A. Juan, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**: 593 (2003).
24. S. Simonetti, L. Moro, N. E. Gonzalez, G. Brizuela, and A. Juan, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 649 (2004).
25. S. Mikhaylushkin et al., *Second International Symposium on Hydrogen in Matter—ISOHIM* (Eds. G. R. Myneni and B. Hjorvarsson) (2006), vol. **164**, CP837.
26. А. Е. Красовский, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 18: 12788 (1999).
27. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, No. 18: 3865 (1996).

28. A. E. Krasovskii, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 7: 134407 (2003).
29. M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaca, *Comput. Phys. Commun.*, **158**: 57 (2004).
30. J. P. O'Connell and J. M. Haile, *Thermodynamics. Fundamentals for Applications* (New York: Cambridge University Press: 2005).
31. G. M. Anderson, *Thermodynamics of Natural Systems. 2<sup>nd</sup> Edition* (New York: Cambridge University Press: 2005).
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. 1.* (Москва: Наука: 1976).
33. H.-K. Mao and R. J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, No. 2: 671 (1994).
34. W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, No. 1: 33 (2001).
35. K. Matsuishi, E. Gregoryanz, Ho-kwang Mao, and R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.*, **118**, No. 23: 10683 (2003).
36. P. Vinet, J. Ferrante, J. Rose, and J. Smith, *J. Geophys. Res.*, **92**: 9319 (1987).
37. I. D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 4: 2092 (1987).
38. I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.*, **52**, No. 2: 393 (1980).
39. I. F. Silvera and R.J. Wijngaarden, *Phys. Rev. Lett.*, **47**: 39 (1981).
40. Е. Г. Максимов, Ю. И. Шилов, *Успехи физ. наук*, **19**, №11: 1223 (1999).
41. Y. Fukai and H. Suigimoto, *Trans. Japan Inst. Metals*, **24**, No. 11: 733 (1983).
42. D. Y. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 117002 (2011).
43. V. E. Antonov et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**: 6427 (2002).

