

## DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ВАКАНСИЕЙ В ОЦК-ЖЕЛЕЗЕ<sup>1</sup>

А.В. Верховых<sup>2</sup>, А.А. Мирзоев<sup>3</sup>

Впервые представлены результаты первопринципного моделирования взаимодействия атома водорода с вакансией ОЦК-железа в парамагнитном состоянии, которое сопоставляется с аналогичной величиной в магнитоупорядоченном ферромагнитном состоянии. Показано, что расстояния между атомом водорода и соответствующей октапорой для ферромагнитного и парамагнитного состояния оказываются одинаковыми и составляют 0,23 Å. Энергия связи комплекса водород-вакансия составила 0,60 и 0,27 для ферромагнитного и парамагнитного ОЦК-железа, соответственно.

*Ключевые слова:* расчеты из первых принципов; ОЦК-железо; водород; вакансия; энергия связи.

### Введение

Известно, что водород оказывает значительное влияние на физические и механические свойства железа и сплавов на его основе [1–3]. Современное понимание механизма водородного охрупчивания предполагает, что водород из окружающей среды растворяется в стали, мигрирует к центрам внутреннего напряжения, таким как вершины трещин, где он накапливается, и, в конечном счете, способствует зарождению и распространению трещин, разрушающих материал [4]. Важную роль в этом процессе играет захват водорода дефектами решетки, такими как примесные атомы, дислокации, границы зерен, межфазные границы [5–7]. Поскольку примеси внедрения, к числу которых относится водород, обладают низкой растворимостью и высокой мобильностью в железе и в сталях, экспериментальные исследования микроскопических механизмов взаимодействия водорода с дефектами в металлах являются достаточно трудоемкими. В условиях устойчивого роста вычислительной мощности и прогресса в развитии эффективных алгоритмов, моделирование на атомном уровне является альтернативным способом проведения исследований указанных процессов. В работах [8, 9], было проведено исследование взаимодействия атомов водорода с примесными атомами замещения при помощи первопринципных расчетов. Данная работа посвящена взаимодействию водорода с другим видом точечных дефектов – вакансиями. Связано это, прежде всего с тем, что в ряде исследований отмечено существование притяжения между вакансиями и атомами водорода в  $\alpha$ -железе [9–12]. Оказалось, что в одной вакансии могут накапливаться до шести атомов водорода [7, 13]. Подобное взаимодействие приводит к росту концентрации вакансий, о чем свидетельствует ряд экспериментов [14, 15].

Несколько вычислительных работ было посвящено исследованию поведения водорода в железе, включая энергию его растворения, предпочтительное расположение, диффузионный барьер, энергию связи водорода с моновакансиями, дислокациями и примесными атомами [16–23]. В работах [24–26] было также показано, что изменения, связанные с примесями в электронных и магнитных свойствах могут быть также важны. Однако есть еще несколько открытых вопросов, в частности тех, которые касаются взаимодействия между водородом и вакансиями в разных магнитных состояниях. В этой работе мы впервые провели расчет взаимодействия водорода с вакансией в парамагнитном состоянии, и сравнили его с результатом для ферромагнитного ОЦК железа [27].

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00618.

<sup>2</sup> Верховых Анастасия Владимировна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: ursaeva@physics.susu.ac.ru

<sup>3</sup> Мирзоев Александр Аминулаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: mirzoev@physics.susu.ac.ru

**Методы**

Первопринципные расчёты были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) методом линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учётом обобщённого градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k. Это наиболее точные методы, используемые в рамках теории функционала плотности (DFT). Для расчётов использовался мощный вычислительный комплекс Торнадо [28]. При интегрировании в обратном пространстве и вычисления электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака с сеткой  $3 \times 3 \times 3$   $k$ -точек зоны Бриллюэна. Расчёты проводились при значениях параметров моделирования: параметр сходимости  $K_{\text{max}} = 5$  а.е.<sup>-1</sup>, радиусы МТ-сфер  $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2,00$  а.е. [29],  $R_{\text{mt}}(\text{H}) = 0,70$  а.е. [20]. Эти параметры обеспечивают погрешность результатов расчётов не более 0,01 эВ.

ОЦК-решетка железа устойчива при температурах ниже 1184 К причём в области ниже точки Кюри (1043 К) система ферромагнитна, а в диапазоне температур 1043–1183 К – парамагнитна. Особенности программного пакета WIEN2k позволяют провести моделирование только основного состояния системы при 0 К. Поэтому при моделировании ОЦК-железа в ферромагнитном состоянии параметр решетки определялся минимизацией полной энергии системы и был равен  $a = 2,84$  Å [29]. Поскольку нас интересует влияние магнитного состояния на взаимодействия водорода с вакансией, то крайне важно использовать реалистичную плотность электронного газа характерного для парамагнитного состояния. По этой причине мы использовали не равновесный параметр решетки при 0 К, а параметр полученный из эксперимента при соответствующей температуре парамагнитного состояния [30]:  $a = 2,90$  Å (для 1110 К). Суперячейка состоит из 54 атомов железа. Оптимизация геометрии выполняется до тех пор, пока сила, действующая на каждый атом, не станет меньше 0,0257 эВ/Å (0.001 Рб/Бор).

Расчёт энергии образования вакансии для суперячейки, состоящей из  $N$  атомов железа и одной вакансии, производился по следующей формуле:

$$E_{\text{vac}}^f(N) = E(N-1, 1, \Omega) - \frac{N-1}{N} E(N, 0, \Omega),$$

где  $E(N, m, \Omega)$  – энергия структуры, содержащей  $N$  атомов и  $m$  вакансий в равновесном объёме  $\Omega$ .

Энергия захвата атома водорода в одиночную вакансию, содержащую  $n-1$  атомов водорода, с образованием комплекса  $VH_n$ , определялась соотношением:

$$E_{\text{trap}}(1, n) = E(1, n-1, \Omega) + E(0, 1, \Omega) - E(0, 0, \Omega) - E(1, n, \Omega),$$

где  $E(1, n, \Omega)$  – энергия системы, состоящей из 53 атомов железа и  $n$  атомов водорода, находящихся внутри вакансии в равновесном положении с объёмом  $\Omega$ ;  $E(0, 1, \Omega)$  – энергия системы из 54 атомов железа и атома водорода в тетрапоре;  $E(0, 0, \Omega)$  – энергия системы из 54 атомов чистого железа при равновесном объёме  $\Omega$ .

**Результаты и обсуждение***Ферромагнитное состояние ОЦК-железа*

Было рассчитано значение энергии образования вакансии, равное  $E_{\text{vac}}^f(N) = 2,15$  эВ для ферромагнитного состояния, что находится в хорошем согласии как с экспериментальными данными  $1,6 \div 2,2$  эВ [31], так и с результатами других вычислительных работ. В работе [32] с использованием программного пакета VASP в таком же приближении было получено аналогичное значение  $E_{\text{vac}}^f(N) = 2,15$  эВ, а в работе [23] с использованием того же программного продукта энергия образования вакансии  $E_{\text{vac}}^f(N) = 2,17$  эВ.

На следующем этапе было вычислена энергия связи комплекса водород–вакансия. Для этого необходимо было определить равновесное положение атома водорода в ячейке с вакансией. В первую очередь водород был помещен в вакансию, так как, на первый взгляд, это положения кажется наиболее предпочтительным ввиду высокой симметрии данной конфигурации. Однако значение энергии образования вакансии в такой системе  $E_{\text{vac}}^f(N) = 2,70$  эВ, что существенно выше энергии образования вакансии для чистого железа, а энергия связи водорода с вакансией  $E_{\text{trap}}(1, 1) = -0,22$  эВ, что может свидетельствовать о том, что вакансия пытается вытолкнуть водород.

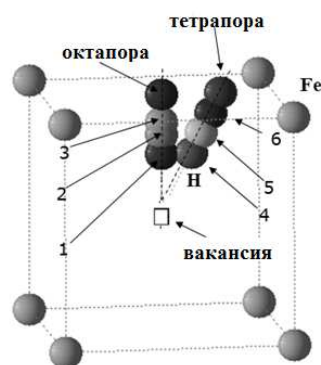


Рис. 1. Схематическое представление положения атома водорода (1,2,3,4,5,6) в ячейке с вакансией ОЦК-железа

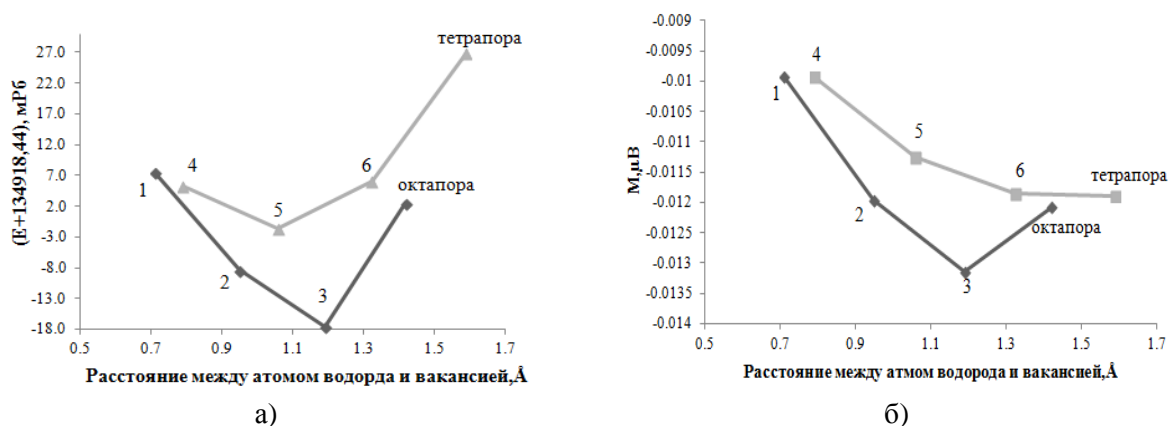


Рис. 2. Зависимость энергии системы (а) и магнитного момента (б) от расстояния между атомом водорода и вакансией

С целью нахождения оптимального положения водорода были выбраны точки вдоль двух прямых, одна из которых соединяет вакансию с октапорой, а другая – с тетрапорой (рис. 1). На рис. 2, а представлен график зависимости энергии системы от расстояния между атомом водорода и вакансией. Таким образом, было показано, что водород смещается на  $0,23 \text{ \AA}$  от октапоры в направлении вакансии. Данному положению водорода соответствует минимум зависимости магнитного момента (рис. 2, б). Отметим, что направление магнитного момента на атоме водорода антипараллельно магнитному моменту на атомах Fe. Возможно, что положение равновесия для атома водорода определяется именно магнитным взаимодействием с окружающей матрицей. Данной конфигурации соответствует энергия связи  $E_{\text{trap}}(1,1) = 0,60 \text{ эВ}$ .

В экспериментах по захвату дейтерия в ОЦК-железе было показано, что водород располагается на расстоянии  $0,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$  от октапоры, что соответствует  $E_{\text{trap}}(1,1) = 0,63 \text{ эВ}$  [33]. В работе [16], в которой также использовался метод DFT, расстояние между водородом и октапорой составляет  $0,22 \text{ \AA}$  и  $E_{\text{trap}}(1,1) = 0,55 \text{ эВ}$ . В работе [23] водород находится на расстоянии  $0,20 \text{ \AA}$  от октапоры и  $E_{\text{trap}}(1,1) = 0,57 \text{ эВ}$ . Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются как с экспериментом, так и с данными расчетов других авторов.

#### Парамагнитное состояние ОЦК-железа

Одна из основных проблем моделирования парамагнитного состояния заключается в том, что в реальном парамагнитном ОЦК-железе магнитные моменты атомов разупорядочены. При моделировании неупорядоченных бинарных сплавов важно добиться, чтобы конфигурации в рассматриваемой суперячейке не были близки к какой-либо упорядоченной структуре. Дело в том, что сплавы с неупорядоченной и упорядоченной структурой имеют существенно разную энергию, и это может исказить результат моделирования. Для получения такого неупорядоченного распределения использовался программный пакет BINAR [34]. Программа перебирает все возможные

способы расположения атомов с различными направлениями спина в суперячейке, разбивая анализируемые конфигурации на группы. При этом в одну группу включаются все конфигурации, которые могут быть получены друг из друга при помощи операций симметрии разрешенных для данной кристаллической решетки. Полученные таким образом конфигурации, относящиеся к разным группам, проверяются на соответствие критерию «неупорядоченности», и в случае несоответствия отбраковываются. В программе в качестве критерия используется гистограмма статистического распределения атомов во втором окружении для биномиального распределения (абсолютно неупорядоченный сплав). В данной работе, с помощью программы BINAR были получены 15 различных неэквивалентных магнитных конфигураций. Для дальнейшего анализа были выбраны 5 конфигураций, лежащие ниже остальных по энергии.

По известной разности энергии  $n$ -конфигурации системы и энергии системы в основном состоянии, была вычислена каноническая статистическая сумма ( $S$ ):

$$S = \sum_{n=1}^5 S_n, \quad S_n = \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{kT}\right),$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния, а  $E_n$  – энергия системы в  $n$ -ом энергетическом состоянии;  $k$ -коэффициент Больцмана,  $T = 1110$  К (средняя температура существования ОЦК-фазы железа в парамагнитном состоянии).

Из отношения вклада в статсумму от данной конфигурации ко всей статсумме была вычислена вероятность существования магнитного состояния и, соответственно, степень влияния данного состояния на энергию формирования вакансии ОЦК-железа и энергию захвата атома водорода вакансией:

$$P_n = \frac{S_n}{S}.$$

В табл. 1 представлены: разница в энергии  $E_n - E_0$ , вероятность  $P_n$  и соответствующие энергии формирования вакансии. Видно, что парамагнитное состояние снижает энергию формирования вакансии на 0,37 эВ (17 %), что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это говорит о работоспособности выбранного нами метода и возможности моделирования им других энергетических характеристик, таких как энергия захвата атома водорода вакансией.

**Таблица 1**  
Энергии и вероятности существования 5 парамагнитных конфигураций ОЦК-железа и соответствующие энергии формирования вакансии.

Номер конфигурации $n$	$E_n - E_0$ , эВ	Вероятность $P_n$ , %	Энергия формирования вакансии, эВ
1	0,69	0,06	1,96
2	0	79,69	1,67
3	0,14	17,42	2,12
4	0,70	0,05	1,93
5	0,31	2,90	2,49
Среднее	—	—	1,78
Эксперимент:			
[35]			1,5±0,1
[36]			1,53±0,15
[37]	—	—	1,40±0,10
[38]			1,60±0,10
[39]			1,79±0,10
Ферромагнитное состояние	—	—	2,15

Таблица 2

Расстояние между атомом водорода и соответствующей октапоровой и энергия захвата для различных пространственных конфигураций спинов в парамагнитном ОЦК железе

Номер конфигурации $n$	Вероятность $P_n$ , %	Расстояние Н-октапора, Å	Энергия захвата атома водорода вакансией, эВ
1	0,06	0,18	0,39
2	79,69	0,24	0,26
3	17,42	0,19	0,30
4	0,05	0,17	0,44
5	2,90	0,24	0,42
Среднее	—	0,23	0,27
Ферромагнитное состояние	—	0,23	0,60

В парамагнитном состоянии ОЦК-железа водород был помещен в 5 различных конфигураций на расстоянии 0,23 Å от октапоры, а затем была выполнена релаксация структур для нахождения оптимального положения атомов систем. В табл. 2 представлены значения энергии захвата атома водорода вакансией, расстояния между атомом водорода и октапорой, а также соответствующие вероятности существования различных магнитных структур. Данные результаты показывают, что энергия захвата атома водорода вакансией понижается почти в 2 раза, а расстояние между атомом водорода и центром октапоры остается таким же, как и в случае ферромагнитного состояния. Однако, из-за того, что в парамагнитном состоянии параметр решетки равен 2,90 Å, что на 2 % больше, чем в случае ферромагнитного состояния, расстояние между центром вакансии и октапорой увеличивается, следовательно, и расстояние между водородом и центром вакансии увеличивается. Поскольку во всех парамагнитных конфигурациях параметр решетки один и тот же, то различия энергий наблюдаемых в табл. 2 не может быть связано с геометрическим фактором, таким образом, мы приходим к выводу, что изменения энергии в различных конфигурациях может быть связано только с флуктуациями магнитного порядка. Таким образом, следует признать, что локальный магнитный порядок значительно влияет на растворение водорода.

### Заключение

В работе проведено DFT компьютерное моделирование энергии взаимодействия водорода с вакансией в ОЦК железе. С использованием пакета BINAR получены значения энергии образования вакансии и энергия захвата атома водорода одиночной вакансией в парамагнитном состоянии в ОЦК железе. Среднее значение энергии формирования вакансии 1,78 эВ, хорошо согласуется с существующими экспериментальными данными. Обнаруженная зависимость энергии захвата водорода вакансией в парамагнитном случае от ближнего магнитного порядка свидетельствует о магнитной природе снижения данной величины по сравнению с ферромагнитным ОЦК-железом при 0 К.

### Литература

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 480 с.; Т. 2. – 432 с.
2. Hydrogen in Metals III: Properties and Applications / под ред. Н. Wipf. (Topics in Applied Physics. Vol. 73.) – Berlin *et al.*: Springer-Verlag, 1997. – 350 p.
3. Hirth, J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J.P. Hirth // Met. Trans. – 1980. – Vol. 11A, № 6. – P. 861–890.
4. Borchers, C. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels / C. Borchers, T. Michler, A. Pundt // Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, № 1–2. – P. 11–23.

5. Pressouyre, G.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping / G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein // *Met. Trans.* – 1978. – Vol. 9A, № 11. – P. 1571–1580.
6. The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels: Hydrogen degradation of ferrous alloys / I.M. Bernstein, G.M. Pressouyre; под ред. R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Śmiałowski. – Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1985. – P. 641–685.
7. Besenbacher, F. Multiple Hydrogen Occupancy of Vacancies in Fe. / F. Besenbacher, S.M. Myers, P. Nordlander, J.K. Nørskov // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 61, № 5. – P. 1788–1794.
8. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on *ab initio* calculation results / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okishev, M.S. Rakitin // *Molec. Phys.* – 2012. – Vol. 110, № 11–12. – P. 1299–1304.
9. Hydrogen trapping in iron and steels: Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking / R. Gibala, A.J. Kumnick; под ред. R. Gibala, R.F. Hehemann // *Proceedings of a triano festschrift symposium.* – Ohio: ASM, 1984.
10. Myers, S.M. Defect Trapping of Ion-Implanted Deuterium in Fe / S.M. Myers, S.T. Picraux, R.E. Stolz // *J. Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 50, № 9. – P. 5710–5719.
11. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in fcc iron-base alloys / V.G. Gavriljuk, V.N. Bugaev, Yu.N. Petrov *et al.* // *Scripta Mat.* – 1996. – Vol. 34, № 6. – P. 903–907.
12. Fukai, Y. Formation of Superabundant Vacancies in *M*-H Alloys and Some of Its Consequences: A Review / Y. Fukai // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2003. – Vol. 356–357. – P. 263–269.
13. Mao, J. Thermodynamics of Hydrogen and Vacancies in Metals (PhD thesis) / J. Mao. – Houston, 2002.
14. Fukai, Y. Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd Under a High Hydrogen Pressure. / Y. Fukai, N. Okuma // *Japanese J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 32. – pt. 2. – № 9A. – P. L1256–L1259.
15. Iwamoto, M. Superabundant Vacancy Formation in Iron Under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy / M. Iwamoto, Y. Fukai // *Mat. Tran. JIM.* – 1999. – Vol. 40. – № 7. – P. 606–611.
16. Tateyama, Y. Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in  $\alpha$ -Fe: An *ab Initio* Study / Y. Tateyama, T. Ohno // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 174105.
17. Hayward, E. Interplay between hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -Fe / E. Hayward, C.-C. Fu // *Phys. Rev. B.* – 2013 – Vol. 87. – P. 174103.
18. Jiang, D.E. Diffusion of Interstitial Hydrogen into and Through Bcc Fe from First Principles / D.E. Jiang, E.A. Carter // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 064102.
19. The location of a hydrogen atom and hydrogen molecules in BCC Fe: an ASED-MO approach / B. Irigoyen, R. Ferullo, N. Castellani, A. Juan // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 1995. – Vol. 3. – P. 319–330.
20. Hydrogen in  $\alpha$ -iron: Stress and diffusion / J. Sanchez, J. Fullera, C. Andrade, P.L. de Andres // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 014113.
21. Configuration and binding energy of multiple hydrogen atoms trapped in monovacancy in bcc transition metals / K. Ohsawa, K. Eguchi, H. Watanabe *et al.* // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 094102.
22. Hayward, E. Multiple hydrogen trapping at monovacancies / E. Hayward, B. Beeler, C. Deo // *Philos. Mag. Lett.* – 2012. – Vol. 92. – P. 217–225.
23. Counts, W.A. First-Principles Energetic of Hydrogen Traps in  $\alpha$ -Fe: Point Defects / W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala // *Acta Materialia.* – 2010. – Vol. 58. – P. 4730–4741.
24. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in  $\gamma$ -Iron / D.W. Boukhvalov, Yu.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99 – P. 247205.
25. Dependence of vacancy-solute interactions on magnetic state in dilute iron-based alloys / O.I. Gorbатов, P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, Y.N. Gornostyrev // *Solid State Phenomena.* – 2011. – Vol. 172–174. – P. 979–984.
26. Ponomareva, A.V. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe / A.V. Ponomareva, Yu.N. Gornostyrev, I.A. Abrikosov // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 90. – P. 014439.

27. Hydrogen–vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics / D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Yu. Okisheva, A.V. Verkhovyykh // *Mol. Phys.* – 2014. – Vol. 112. – P. 1745–1754.
28. <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>
29. Урсаева, А.В. Выбор оптимальных параметров для построения максимально точной модели ОЦК-железа / А.В. Урсаева, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2010. – Вып. 2. – № 9(185). – С. 97–101.
30. The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C as functions of carbon concentration and temperature / M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar *et al.* // *Scripta Metallurgica Et Materialia.* – 1993. – Vol. 29, № 8. – P. 1011–1016.
31. Atomic Defects in Metals / by ed. H.Ullmaier (Landolt–Börnstein New Series, III/25.) – Berlin, Springer-Verlag, 1991. – 509 p.
32. Ohnuma, T. First-Principles Calculations of Vacancy-Solute Element Interactions in Body-Centered Cubic Iron / T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa // *Acta Materialia.* – 2009. – Vol. 57, № 20. – P. 5947–5955.
33. Hydrogen Interactions with Defects in Crystalline Solids / S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum *et al.* // *Reviews of Modern Physics.* – 1992. – Vol. 64, № 2. – P. 559–617.
34. Deyanov, R.Z. ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution). Ver. 1. BINAR. A Program for Calculation of Disordered Supercells for Modelling of Substitutional Solid Solutions / R.Z. Deyanov, N.N. Eremin, V.S. Urusov. – Moscow, 2006–2007. (in Russ.) [<http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>]
35. High temperature positron annihilation experiments in BCC metals / K. Maier, H. Metz, D. Herlach, H.E. Schaefer // *Journal of Nuclear Materials.* – 1978. – Vol. 69–70. – P. 589–592.
36. Vacancy Formation in Iron Investigated by Positron Annihilation in Thermal Equilibrium / H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller *et al.* // *Scripta Metallurgica.* – 1977. – Vol. 11, № 9. – P. 803–809.
37. Kim, S. Vacancy Formation Energy in Iron by Positron Annihilation. / S. Kim, W.J.L. Buyers // *Journal of Physics F: Metal Physics.* – 1978. – Vol. 8, no. 5. – P. L103–L108.
38. Matter, H. Phase Transformations and Vacancy Formation Energies of Transition Metals by Positron Annihilation / H. Matter, J. Winter, W. Triftshäuser // *Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 20. – P. 135–140.
39. Positron Annihilation on Pure and Carbon-Doped  $\alpha$ -Iron in Thermal Equilibrium / L. De Schep- per, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet *et al.* // *Phys. Rev. B.* – 1983. – Vol. 27, № 9. – P. 5257–5269.

*Поступила в редакцию 20 октября 2014 г.*

---

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2015, vol. 7, no. 1, pp. 48–56*

---

## DFT MODELLING OF INTERACTION OF HYDROGEN WITH BCC IRON VACANCIES

*A.V. Verkhovyykh<sup>1</sup>, A.A. Mirzoev<sup>2</sup>*

The paper presents the results of ab initio modelling of the interaction of the hydrogen atom with a *bcc* iron vacancy in both ferromagnetic and (for the first time) paramagnetic *bcc* iron. Fifteen non-equivalent magnetic configurations were obtained. Five of them having the lowest energy were chosen for further analysis. The H-O-site distance is 0,23 Å in both paramagnetic and ferromagnetic *bcc* iron. The energy of the hydrogen-vacancy binding is 0,60 and 0,27 for *bcc* iron paramagnetic and ferromagnetic states, respectively.

*Keywords: first-principles calculations; bcc iron; hydrogen; vacancy; binding energy.*

---

<sup>1</sup> Verkhovyykh Anastasia Vladimirovna is Post-graduate Student, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.  
E-mail: [ursaeva@physics.susu.ac.ru](mailto:ursaeva@physics.susu.ac.ru)

<sup>2</sup> Mirzoev Aleksandr Aminulaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

E-mail: [mirzoev@physics.susu.ac.ru](mailto:mirzoev@physics.susu.ac.ru)

### References

1. Alefeld G. (ed.), Völkl J. (ed.) *Hydrogen in Metals*. Vol. 1, 2. (Topics in Applied Physics. Vol. 28, 29). Berlin *et al.*: Springer-Verlag, 1978.
2. Wipf H. (ed.) *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*. (Topics in Applied Physics. Vol. 73.). Berlin *et al.*: Springer-Verlag, 1997. 350 p. DOI 10.1007/BFb0103398
3. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Met. Trans.* 1980. Vol. 11A, no. 6. pp. 861–890.
4. Borchers C., Michler T., Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, no. 1–2. pp. 11–23.
5. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Met. Trans.* 1978. Vol. 9A, no. 11. pp. 1571–1580.
6. Bernstein I.M., Pressouyre G.M. *The role of traps in the microstructural control of hydrogen embrittlement of steels: Hydrogen degradation of ferrous alloys*. Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1985. pp. 641–685.
7. Besenbacher F., Myers S.M., Nordlander P., Nørskov J.K. Multiple Hydrogen Occupancy of Vacancies in Fe. *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 61, no. 5. pp. 1788–1794.
8. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okishev K.Yu., Rakitin M.S. Theory of hydrogen solubility in binary iron alloys based on *ab initio* calculation results. *Molec. Phys.* 2012. Vol. 110, no. 11–12. pp. 1299–1304.
9. Gibala R, Kumnick A.J.; ed. by Gibala R., Hehemann R.F. Hydrogen trapping in iron and steels: Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Proceedings of a troiano festschrift symposium*. Ohio: ASM, 1984.
10. Myers S.M., Picraux S.T., Stolz R.E. Defect Trapping of Ion-Implanted Deuterium in Fe. *J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 50, no. 9. pp. 5710–5719.
11. Gavriljuk V.G., Bugaev V.N., Petrov Yu.N., Tarasenko A.V., Yanchitski B.Z. Hydrogen-induced equilibrium vacancies in fcc iron-base alloys. *Scripta Mat.* 1996. Vol. 34, no. 6. pp. 903–907.
12. Fukai Y. Formation of Superabundant Vacancies in M–H Alloys and Some of Its Consequences: A Review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 356–357. pp. 263–269.
13. Mao J. Thermodynamics of Hydrogen and Vacancies in Metals (PhD thesis). Houston, 2002.
14. Fukai Y., Okuma N. Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd Under a High Hydrogen Pressure. *Japanese J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. pt. 2. no. 9A. pp. L1256–L1259.
15. Iwamoto M., Fukai Y. Superabundant Vacancy Formation in Iron Under High Hydrogen Pressures: Thermal Desorption Spectroscopy. *Mat. Tran. JIM*. 1999. Vol. 40, no. 7. pp. 606–611.
16. Tateyama Y., Ohno T. Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in  $\alpha$ -Fe: An *ab Initio* Study. *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. p. 174105.
17. Hayward E., Fu C.-C. Interplay between hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -Fe. *Phys. Rev. B*. 2013. Vol. 87. p. 174103.
18. Jiang D.E., Carter E.A. Diffusion of Interstitial Hydrogen into and Through Bcc Fe from First Principles. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. p. 064102.
19. Irigoyen B., Ferullo R., Castellani N., Juan A. The location of a hydrogen atom and hydrogen molecules in BCC Fe: an ASED-MO approach. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 1995. Vol. 3. pp. 319–330.
20. Sanchez J., Fulla J., Andrade C., de Andres P.L. Hydrogen in  $\alpha$ -iron: Stress and diffusion. *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. p. 014113.
21. Ohsawa K., Eguchi K., Watanabe H., Yamaguchi M., Yagi M. Configuration and binding energy of multiple hydrogen atoms trapped in monovacancy in bcc transition metals. *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. p. 094102.
22. Hayward E., Beeler B., Deo C. Multiple hydrogen trapping at monovacancies. *Philos. Mag. Lett.* 2012. Vol. 92. pp. 217–225.
23. Counts, W.A., Wolverton C., Gibala R. First-Principles Energetic of Hydrogen Traps in  $\alpha$ -Fe: Point Defects. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. pp. 4730–4741.
24. Boukhalov D.W., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Magnetism and Local Distortions near Carbon Impurity in  $\gamma$ -Iron. *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. p. 247205.



25. Gorbatov O.I., Korzhavyi P.A., Ruban A.V., Gornostyrev Y.N. Dependence of vacancy-solute interactions on magnetic state in dilute iron-based alloys. *Solid State Phenomena*. 2011. Vol. 172–174. pp. 979–984.
26. Ponomareva A.V., Gornostyrev Yu.N., Abrikosov I.A. Ab initio calculation of the solution enthalpies of substitutional and interstitial impurities in paramagnetic fcc Fe. *Phys. Rev. B*. 2014. Vol. 90. p. 014439.
27. Mirzaev D.A., Mirzoev A.A., Okisheva K.Yu., Verkhovykh A.V. Hydrogen–vacancy interaction in bcc iron: ab initio calculations and thermodynamics. *Mol. Phys.* 2014. Vol. 112. pp. 1745–1754.
28. <http://supercomputer.susu.ac.ru/computers/tornado/>
29. Ursaeva A.V., Ruzanova G.E., Mirzoev A.A. Vybor optimal'nykh parametrov dlya postroeniya maksimal'no tochnoy modeli OTsK-zheleza (Selection of Optimal Parameters for Formation the Most Accurate Model of Bcc Iron). *Bulletin of the South Ural State University. Series “Mathematics. Mechanics. Physics”*. 2010. no. 9 (185). Issue 2. pp. 97–101. (in Russ.)
30. Onink M., Brakman C.M., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J., Van der Zwaag S., Root J.H., Konyer N.B. *Scripta Metallurgica Et Materialia*. 1993. Vol. 29, no. 8. pp. 1011–1016.
31. Ullmaier H. (ed.) *Atomic Defects in Metals*. (Landolt–Börnstein New Series, III/25). Berlin, Springer-Verlag, 1991. 509 p.
32. Ohnuma T., Soneda N., Iwasawa M. First-Principles Calculations of Vacancy-Solute Element Interactions in Body-Centered Cubic Iron. *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57, no. 20. pp. 5947–5955.
33. Myers S.M., Baskes M.I., Birnbaum H.K., Corbett J.W., DeLeo G.G., Estreicher S.K., Haller E.E., Jena P., Johnson N.M., Kirchheim R., Pearton S.J., Stavola M.J. Hydrogen Interactions with Defects in Crystalline Solids. *Reviews of Modern Physics*. 1992. Vol. 64, no. 2. pp. 559–617.
34. Deyanov R.Z., Eremin N.N., Urusov V.S. ODSS (Ordered-Disordered-Solid-Solution). Ver. 1. BINAR. *A Program for Calculation of Disordered Supercells for Modelling of Substitutional Solid Solutions*. Moscow, 2006–2007. (in Russ.) [<http://cryst.geol.msu.ru/odss/binar.pdf>]
35. Maier K., Metz H., Herlach D., Schaefer H.E. High temperature positron annihilation experiments in BCC metals. *Journal of Nuclear Materials*. 1978. Vol. 69–70. pp. 589–592.
36. Schaefer H.-E., Maier K., Weller M., Herlach D., Seeger A., Diehl J. Vacancy Formation in Iron Investigated by Positron Annihilation in Thermal Equilibrium. *Scripta Metallurgica*. 1977. Vol. 11, no. 9. pp. 803–809.
37. Kim S., Buyers W.J.L. Vacancy Formation Energy in Iron by Positron Annihilation. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1978. Vol. 8, no. 5. pp. L103–L108.
38. Matter H., Winter J., Triftshäuser W. Phase Transformations and Vacancy Formation Energies of Transition Metals by Positron Annihilation. *Appl. Phys.* 1979. Vol. 20. pp. 135–140.
39. De Schepper L., Segers D., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M., Knuyt G., Stals L.M., Moser P. Positron Annihilation on Pure and Carbon-Doped  $\alpha$ -Iron in Thermal Equilibrium. *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 27, no. 9. pp. 5257–5269.

*Received 20 October 2014*