

Лекция 1 ВМ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системам металл – водород носит весьма многоплановый характер, охватывающий широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем. **Предельная простота электронных свойств и малая масса атомов** водорода, определяющие, в частности, возможность анализа явлений на микроскопическом уровне, делают системы водород – металл уникальными для изучения широкого класса проблем современной физики конденсированного состояния. Так, анализируя перестройку электронной плотности вблизи протона в сплаве с малым содержанием водорода, мы сталкиваемся со всем спектром вопросов, характерных для многоэлектронной теории сплавов, включая сильное электрон-ионное взаимодействие, нелинейное экранирование, возможность или невозможность существования связанного состояния на примеси в металлической матрице. С другой стороны, **сильное локальное изменение электронной плотности приводит** к существенному изменению эффективного межионного взаимодействия, что непосредственно отражается на колебательном спектре примеси и ее ближайшего окружения. 2

Надо сказать, что объяснение локальных статистических и динамических свойств атомов водорода в разных металлах есть первый необходимый шаг для любой будущей микроскопической теории сплавов. **Другая интересная проблема – определение косвенного взаимодействия в металлической матрице через возмущение электронной жидкости и деформацию решетки.** (Это опять наиболее простой вариант общей задачи о взаимодействии двух дефектов в металле.) Нахождение этого «квазимолекулярного взаимодействия» имеет принципиальное значение для большого количества задач физики сплавов. Вместе с тем при переходе к большим концентрациям водорода знание этой характеристики оказывается уже недостаточным и возникает общая проблема формирования металлического состояния в сплавах с нестехиометрическим составом, которая, по-видимому, в случае сплавов водород—металл может быть исследована наиболее адекватно.

В большинстве случаев водород, локализованный в междоузлиях металлической матрицы и сравнительно слабо искажающий решетку, с точки зрения статистических свойств реализует модель взаимодействующего «решеточного газа»..

Это открывает редкую возможность на основе изучения фазовых превращений в водородной подсистеме исследовать широкий спектр фазовых переходов, включая переходы типа газ – жидкость, жидкость – твердое тело, порядок – беспорядок и, наконец, переход между различными упорядоченными фазами. Отдельно стоит интересный класс фазовых превращений, сопровождающихся изменением структуры матрицы.

Водород в металле при низких температурах фактически образует в классической матрице квантовую подсистему с большой энергией нулевых колебаний и с относительно большой амплитудой смещений.

Это одна из немногих конденсированных систем, где можно изучать такие интересные явления, как квантовая кинетика фазовых переходов, влияние квантовых эффектов на характер фазовых переходов, квантовая релаксация, связанная с движением атомов при наличии вакансий в водородной подрешетке.

Особый интерес представляет изучение изотопических эффектов.

Особый случай представляет изучение поведения термодинамических, кинетических и корреляционных свойств вблизи точек фазового перехода и критических точек, в частности выявление роли флуктуации в условиях, когда часть косвенного взаимодействия, связанная с деформацией решетки, имеет дальнедействующий характер. Существенным при этом является сравнительно быстрая релаксация в водородной подсистеме и относительная легкость изменения параметров. *Пожалуй, ни одна твердотельная система не обладает такой совокупностью достоинств для изучения всей нетривиальной физической картины, сопровождающей фазовые переходы.*

Большая подвижность водорода в металле делает эти системы уникальными для изучения диффузии атомов в твердых телах и вообще явлений атомного переноса. Здесь прежде всего интересна классическая надбарьерная диффузия.

Последовательное изучение ее позволяет исследовать особенности потенциального рельефа в элементарной ячейке металла, характер надбарьерного движения атома, который в общем случае отнюдь не сводится к простому перескоку в соседнюю ячейку, роль взаимодействия с фононами при таком движении и т. п. Сравнительно сильно выраженное подбарьерное туннелирование позволяет надеяться на обнаружение квантовой диффузии — как некогерентной (туннелирование с возбуждением фононов), так и чисто когерентной (туннелирование без возбуждения фононов).

Следует отметить, что исследование квантовой диффузии водорода имеет общее значение для современной физики явлений переноса при низких температурах, поскольку речь идет о движении в узкой зоне при ярко выраженном поляронном эффекте (деформация решетки вокруг атома водорода).

Как известно, в последнее время интенсивно развиваются физика и физическая химия поверхностных явлений.

Надо сразу сказать, что изучение взаимодействия водорода с поверхностью металла представляет одно из интереснейших направлений в этой области. Следует выделить по меньшей мере два аспекта. С одной стороны, это развал молекулы водорода за счет взаимодействия с хвостами электронной плотности металла и адсорбция на поверхности в атомарном состоянии. Возникающая на фоне периодического потенциального рельефа матрицы двумерная водородная подсистема должна испытывать весь набор фазовых превращений, аналогичный объемному случаю. При этом квантовые эффекты могут играть еще более существенную роль.

То же можно сказать о проблеме катализа. С другой стороны, очень интересна кинетика «выхода» водорода из металла и «входа» в него, когда начальное состояние является атомарным, а конечное молекулярным и наоборот. Эта проблема существенна и с точки зрения создания метастабильных металл–водородных систем.

Водород, введенный в металл, может радикально изменить свойства последнего. Наиболее ярко это проявляется в появлении сверхпроводимости в металлах и сплавах, где без водорода она отсутствует, или в существенном изменении сверхпроводящих параметров. Другим важным примером является сильнейшая перестройка магнитных свойств, в частности изменение характера магнитного упорядочения. Здесь мы сталкиваемся с проблемой общей перестройки электронного спектра, электрон-ионного взаимодействия и фононного спектра, с ролью локального и интегрального изменений плотности. Что наиболее интересно, так это возможность выявления роли отдельных механизмов, а это необходимый шаг к сознательному изменению свойств твердого тела с целью получения нужных критических параметров. Трудно представить себе другую систему, которая в этом аспекте могла бы конкурировать с системой водород — металл. Заметим, что нельзя исключить возможность хотя бы в ограниченном масштабе реализовать в этих системах условия, аналогичные тем, которые предопределили предсказание высокой температуры сверхпроводящего перехода в предельном случае чистого металлического водорода..

Даже беглый и, естественно, неполный перечень проблем, которые могут быть исследованы на основе изучения систем металл — водород, наглядно демонстрирует, какой большой интерес представляют эти системы для физики твердого тела, физической химии и материаловедения

Системы водород – металл имеют огромное прикладное значение. Фактически все основные современные направления развития энергетики предполагают использование этих систем. Для атомной энергетики это связано с созданием термостабильных замедлителей и вообще специального класса конструкционных материалов, для термоядерной энергетики – с поведением так называемой первой стенки термоядерных реакторов, для водородной энергетики – с получением, хранением, транспортировкой и использованием водорода.

ТОПОГРАФИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА

Водород (лат. Hydrogenium, от греч. Hydor – вода и gennaō – рождаю) открыт в 1766 г. Генри Кавендишем вместе с углекислым газом, CO. Через 23 года им был установлен состав воды и воздуха. Водород – элемент периодической системы элементов, атомный номер – 1, атомная масса – 1,00794. В природе встречаются 3 изотопа водорода: стабильные протий ${}^1\text{H}$ (99,985%), дейтерий D, или ${}^2\text{H}$ (0,015%), и β - радиоактивный тритий, T, или ${}^3\text{H}$ (в ничтожных количествах, $T_{1/2} = 12,43$ года). Искусственно получен крайне неустойчивый ${}^4\text{H}$. В земной коре на долю водорода приходится 1% по массе (16 ат. %), атмосферное содержание водорода менее 10^{-4} % по объему, а во Вселенной водород самый распространенный элемент. Конфигурация электронной оболочки атома водорода – $1s^1$, энергия ионизации – 13,598 эВ. Ковалентный радиус атома водорода – 0,028 нм, радиус иона водорода – 0,136 нм. Значение электроотрицательности – 2,1.

Молекула водорода двухатомна (H_2), межъядерное расстояние – 0,084142 нм, энергия диссоциации высока и при 0 К составляет 432,07 кДж/моль, поэтому диссоциация молекулы водорода H_2 становится заметной только при высоких температурах (степень диссоциации 0,0013 при 2000 °С и 0,95 при 5000 °С).

В зависимости от взаимной ориентации ядерных спинов существуют 2 состояния молекулярного водорода: орто-Н (параллельные спины) и пара-Н (антипараллельные спины), различающиеся по физическим свойствам и содержащиеся обычно в отношении 3:1. При понижении температуры содержание пара-Н растет и при 0 К составляет 100 %.

Методы определения топографии атомов водорода металлах и сплавах

Несколько различных методов используются для исследования ***дифракция рентгеновских лучей и рассеивание, нейтронная дифракция и рассеивание, ионное туннелирование.***

Рентгеновские лучи рассеиваются электронами в системе. Поэтому водородные атомы едва видимы в рентгеновских лучах; хорошо видны положения только металлических атомов. Таким образом, дифракция рентгеновских лучей и рассеивание обеспечивает структурную информацию относительно металлической решетки, т.е., структурные изменения и возникающих в решетке искажений, которое вызвано водородными атомами.

Нейтроны рассеиваются ядрами и довольно сильно водородными изотопами по сравнению с атомами другого сорта. Дифракция когерентно рассеянных нейтронов позволяет определять размещение атомов водорода даже в сложных структурах и, кроме того, распределение их по плотности состояний (т.е. волновые функции водородных ядер в металлической решетке).

Метод каналирования (туннелирования) заряженных частиц

Общие положения. Принципы ионного туннелирования при исследовании систем Me – H

Каналирование – движение заряженных частиц внутри монокристалла вдоль «каналов», образованных параллельными рядами атомов или плоскостей. Каналирование заряженных частиц было предсказано **М. Т. Робинсоном (M. T. Robinson)** и **О. С. Оэном (O. S. Oen)** в 1961 и обнаружено в 1963 г.

Различают аксиальное и плоскостное каналирование заряженных частиц. Аксиальное каналирование заряженных частиц наблюдается, когда пучок быстрых заряженных частиц падает на монокристалл под малым углом к одной из кристаллографических осей. При этом положительно заряженная быстрая частица (например, протон), приближаясь к одной из цепочек атомов, параллельных кристаллографической оси, в результате серии последовательных актов слабого рассеяния на упорядочение расположенных атомах как бы плавно искривляет свою траекторию, так что наблюдается почти зеркальное отражение частицы от цепочки ($\vartheta_1 = \vartheta_2$, рис.1.1, кривая *a*).

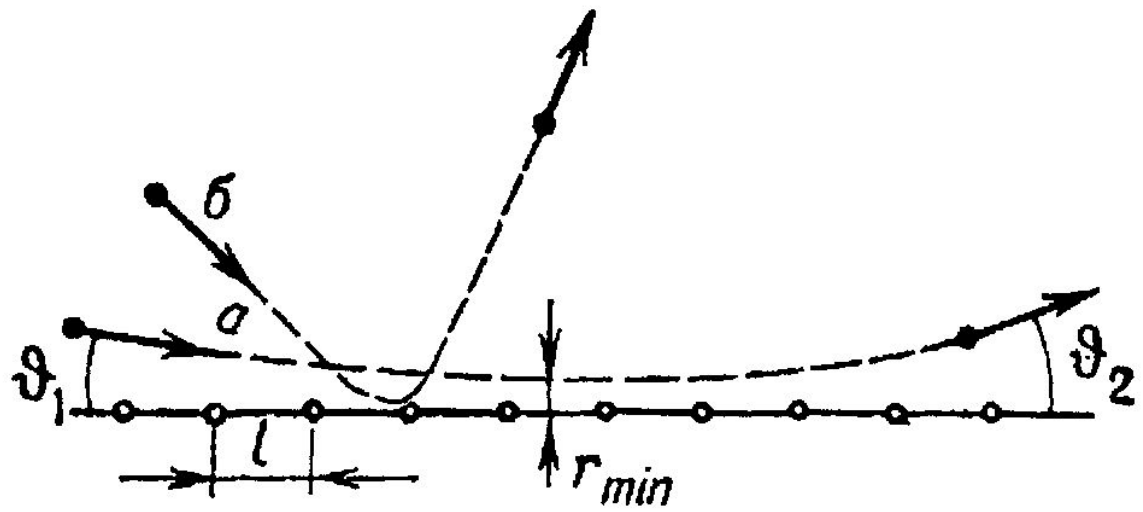


Рис. 1.1. Траектория заряженных частиц в кристалле при угле падения на грань кристалла $\vartheta_1 < \vartheta_{\text{л}}$ (кривая а) и при $(\vartheta_1 > \vartheta_{\text{л}}$ (кривая б)

Из теории следует, такого рода «зеркальность» наблюдается при $\vartheta_1 < \vartheta_l$, где ϑ_l – так называемый угол **Линдхарда**, который определяется соотношением:

$$\vartheta_l = \sqrt{\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon l}}$$

Здесь $Z_1 e$, $Z_2 e$ – заряды движущейся частицы и ядра атома монокристалла, ε – энергия частицы, l – расстояние между соседними атомами в цепочке. При таком движении частица в течение всего времени удерживается вдали от ядер, находящихся на оси цепочки. При увеличении ϑ_1 до значений $\vartheta_1 > \vartheta_l$ характер движения изменяется. Частица может испытывать близкие столкновения с ядрами, в результате которых она рассеивается на большой угол (кривая \bar{b}) и далее движется так же, как в неупорядоченной среде. Угол ϑ_l составляет величину порядка долей градуса.

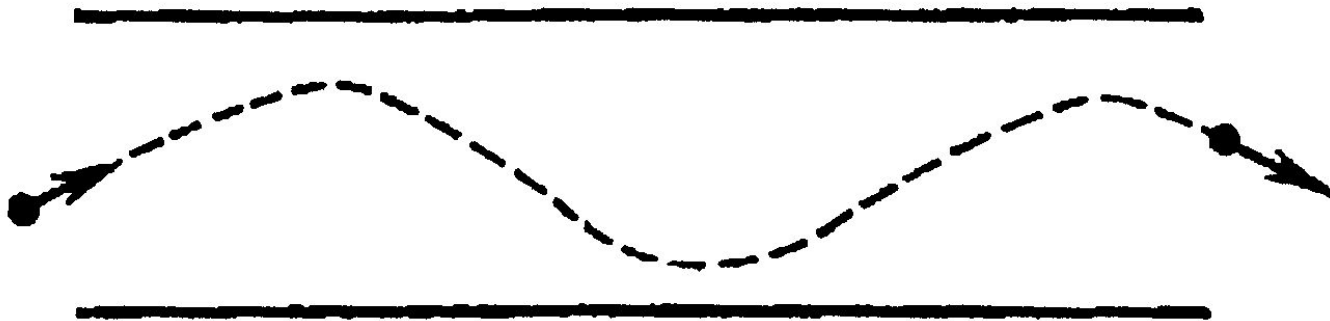


Рис.1.2. Плоскостное каналирование

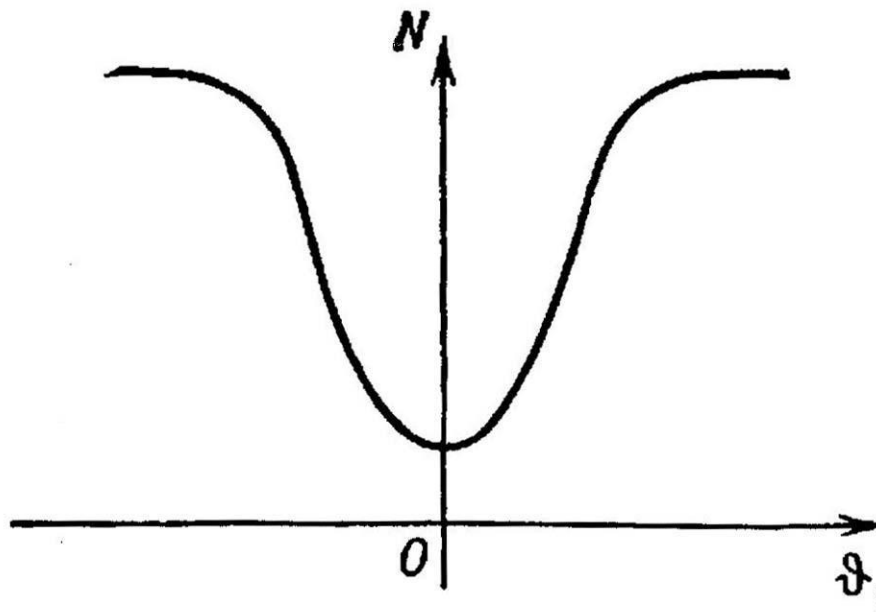


Рис.1.3. Зависимость числа зарегистрированных частиц N – продуктов реакции от угла ϑ_1 между кристаллографической осью и направлением падающего пучка

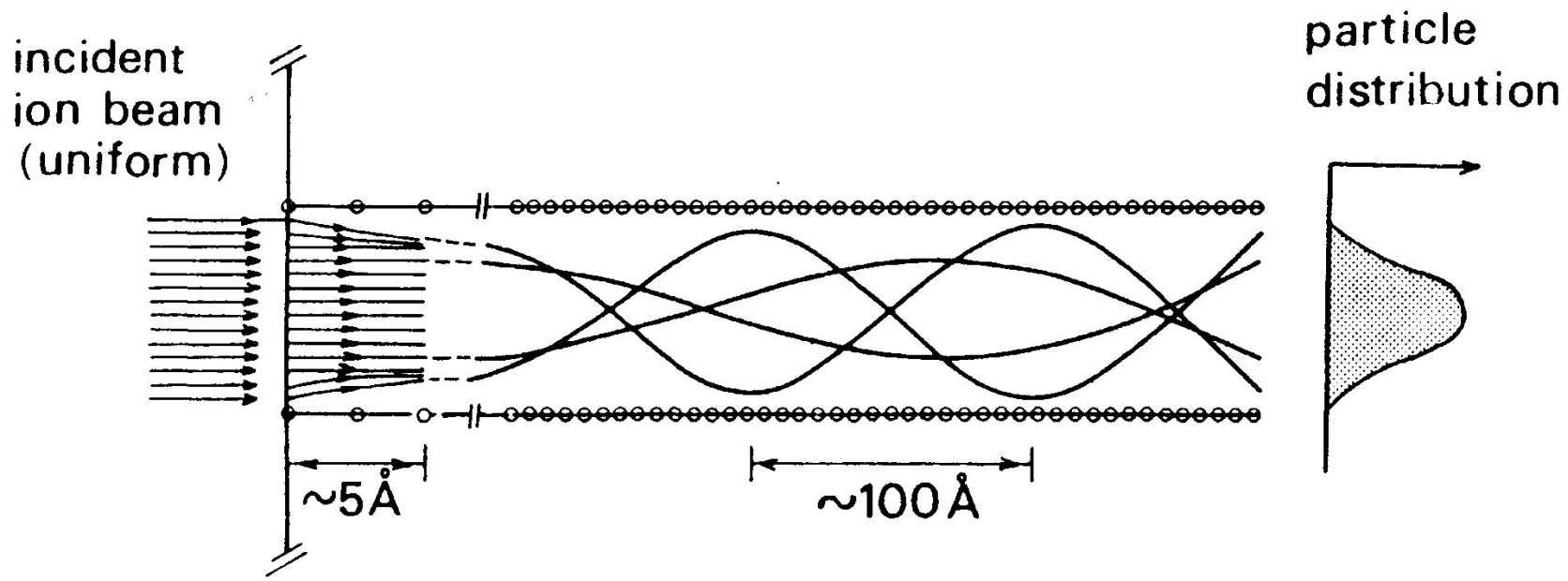


Рис.1.4. Траектории и плотность частиц в канале.
 Виден пик плотности потока в центре канала

Первоначально каналирование заряженных частиц наблюдалось для пучков положительно заряженных легких ионов (протоны, дейтроны, α -частицы) при энергии порядка 1 МэВ. В этом случае из-за малости длины волны де Бройля движущегося иона характер его движения можно описать классически в виде последовательности столкновений с упорядоченно расположенными атомами кристалла. Поскольку это явление не настолько хорошо знакомо, как рентгеновская или нейтронная дифракция, дадим краткое описание физики этого явления, которое необходимо для понимания и оценки экспериментальных результатов по определению расположения в междоузлиях водородных атомов.

Когда луч ионов, ускоренных до энергий порядка МэВ, введен в кристалл, ионы неоднократно рассеиваются атомами решетки в приповерхностной области и в конечном счете или остановлены в решетке или обратно отражаются от нее. Количество отраженных ионов заметно сокращается, и средняя глубина проникновения увеличивается, когда ионный пучок вводит решетку при углах скольжения ($< 1^\circ$) с низкими индексными кристаллографической оси или плоскости.

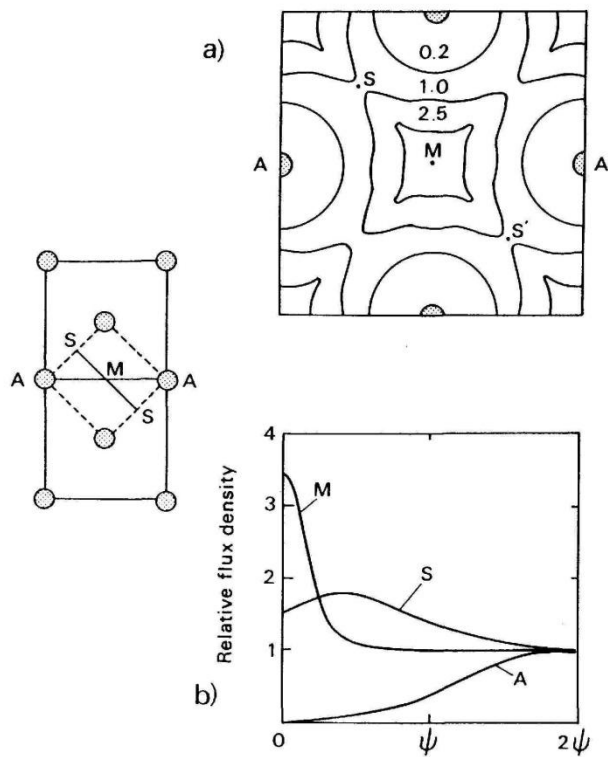


Рис.1.5. Плотность потока частиц вдоль направления $\langle 100 \rangle$ в ОЦК решетке: а – плотность потока в канале $\langle 100 \rangle$ в Nb относительно средней плотности; б – угловая зависимость относительной плотности потока частиц

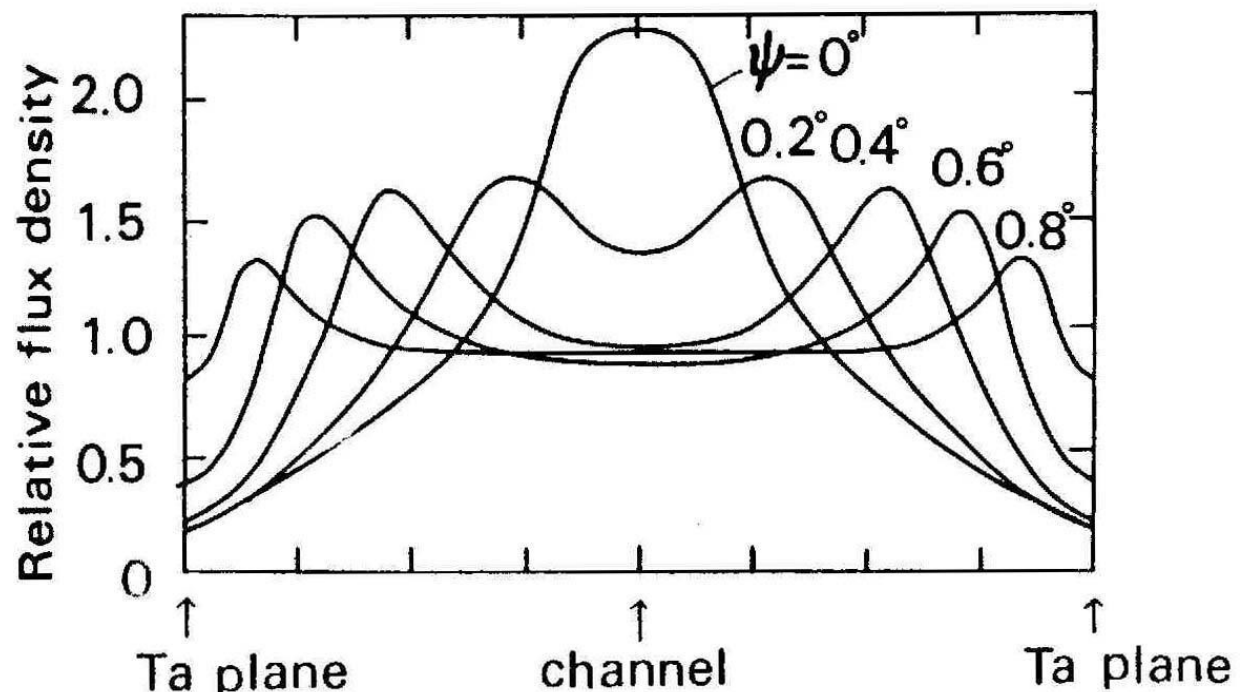


Рис.1.6. Относительная плотность потока ^3He (750 keV) в плоскости (100) в Ta

Локализация водорода в кристаллической решетке металлов согласно данным экспериментов по каналированию

Для Т-пор и О-пор в простых кристаллических решетках профили выхода реакции, полученные путем сканирования угла поворота, могут быть поняты, по крайней мере качественно, в зависимости от проекций этих расположений атомов водорода, как показано на рис. 1.7-1-2 для кристаллов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Типичные экспериментальные данные показаны на рис. 1.8, включая D в Pd (заполнение О-пор в середине плоскости ГЦК), D в Ta (Т-поры в ОЦК), и D в β - $VD_{0.5}$ (Оз – поры в ОЦТ).

Из представленных данных видно, что выход реакции показывает минимум при $\psi = 0$, когда D атомы экранированы атомами решетки, и пиком, когда они зафиксированы около центра канала. Когда часть D атомов зафиксирована в канале, принимая во внимание, что другие D атомы экранированы атомами решетки, пик является суперпозицией такой смеси. Т-поры и О-поры местообитаниями атомов водорода могут легко различаться при таком рассмотрении. Подобные эксперименты были выполнены на D в V , Nb , и Ta , и на H в V , Nb , и Ta , и заполнение Т-пор, установленных во всех этих случаях.

Химические символы (X), кристаллические структуры (K), атомные радиусы (A , 10^{-10} м) и электроотрицательности (\mathcal{E}) некоторых элементов.

X	K	A	\mathcal{E}	X	K	A	\mathcal{E}
Ti	ОЦК↓ ГПУ	1,46	1,6	Ru	ГПУ	1,34	2,0
V	ОЦК	1,34	1,9	Rh	ГЦК	1,34	2,1
Cr	ОЦК	1,27	2,2	Pb	ГЦК	1,37	2,0
Mn	ОЦК↓ ГЦК ОЦК	1,30	2,6	Ag	ГЦК	1,39	1,8
Fe	ОЦК↓ ГЦК ОЦК	1,26	2,8	Hf	ГПУ	1,49	1,4
Co	ГЦК↓ ГПУ	1,35	1,7	Ta	ОЦК	1,59	1,7
Ni	ГЦК	1,24	1,8	W	ОЦК	1,46	2,0
Cu	ГЦК	1,28	2,0	Re	ОЦК ГПУ	1,40	2,2
Zr	ОЦК↓ ГПУ	1,60	1,6	Os	ГПУ	1,37	2,0
Nb	ОЦК	1,45	1,8	Ir	ГЦК	1,35	2,1
Mo	ОЦК	1,39	2,1	Pt	ГЦК	1,38	2,1
Tc	ОЦК↓ ГПУ ОЦК	1,35	2,4	An	ГЦК	1,44	2,3

Примечание: Стрелка направлена от
низкотемпературной к

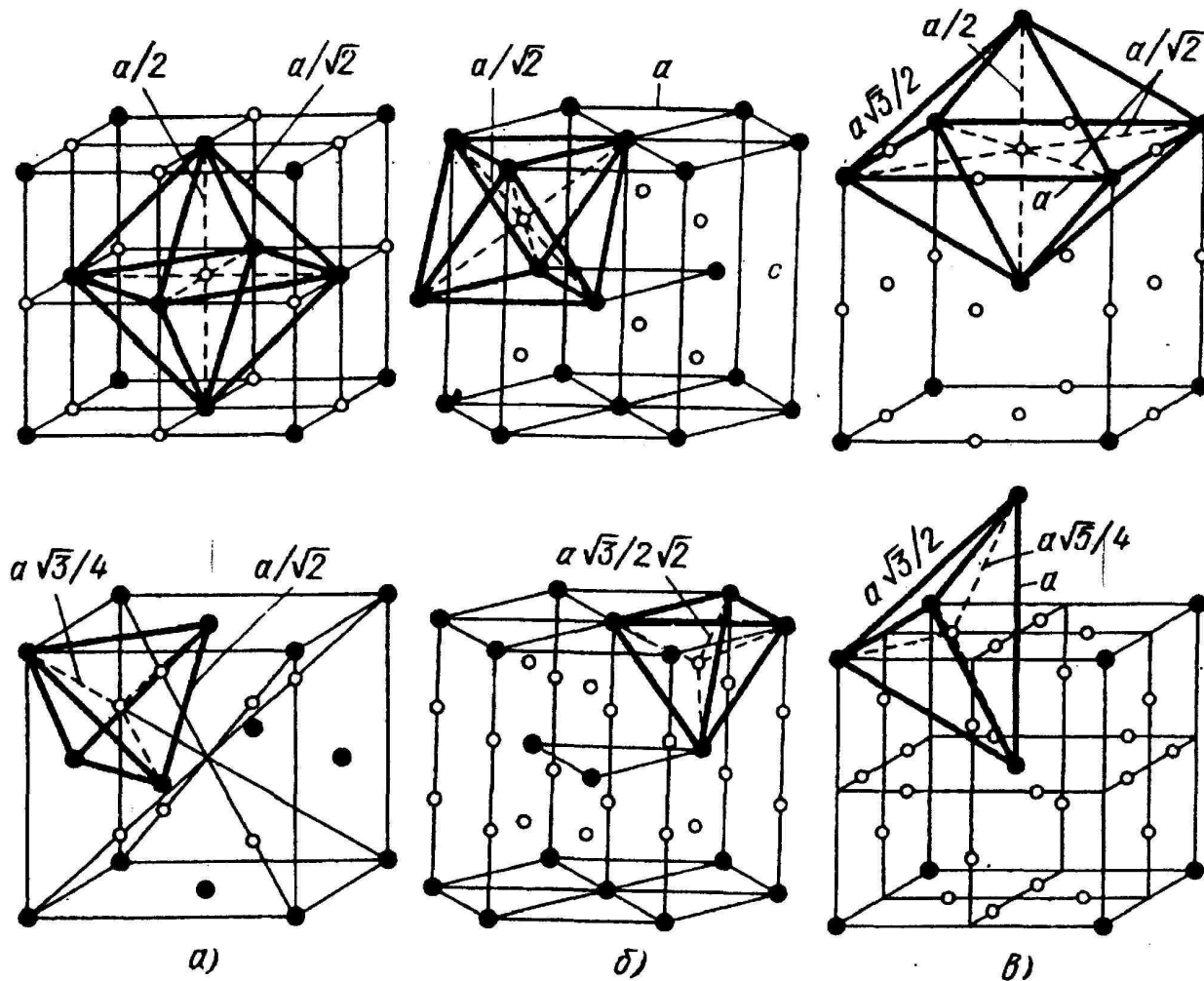


Рис.1.7. Октаэдрические (верхний ряд) и тетраэдрические (нижний ряд) междоузлия в а) ГЦК, б) ГПУ и в) ОЦК решетках (· - атомы металла, о - междоузельные позиции)

В металлах с ГЦК структурой (рис. 1.7, а), элементарная ячейка которых образована 4 атомами, октаэдрические с кубической симметрией междоузлия располагаются в центре вершин элементарной ячейки и в серединах ее ребер, в то время как тетраэдрические междоузлия – на пространственных диагоналях (на расстоянии одной четверти их длины от вершины).

Количество октаэдрических междоузельных позиций, приходящихся на одну элементарную ячейку, – $n_6 = 4$, тетраэдрических – $n_4 = 8$. Размеры ребер соответствующих многогранников равны $l_{4,6} = a/2^2$ (a - период кубической решетки), а радиусы вписывающихся в них сфер (в рамках модели "жестких" сфер) составляют $r_6 = 0,414 R$ и $r_4 = 0,225 R$.

В элементарной ячейке металлов с ГПУ решеткой (рис. 1.7, б), на которую приходится шесть атомов, содержится шесть октаэдрических ($n_6 = 6$) и двенадцать тетраэдрических ($n_4 = 12$) междоузлий. Октаэдрические междоузлия формируются шестью смежными атомами, три из которых расположены в базисной, а три остальных – в межбазисной плоскости (рис. 1.7, б, вверху).

Их центры, удаленные от базисных плоскостей на расстояния, равные $c/4$, находятся на пересечении диагоналей квадратов со сторонами a (сторона базисного шестиугольника), образованных двумя смежными периферийными атомами элементарной ячейки и двумя атомами (из трех), находящимися в объеме гексагональной призмы. Тетраэдрические же междоузлия формируются тремя атомами, расположенными в базисной плоскости, и одним – в межбазисной плоскости (рис. 1.9, б, внизу).

Центры шести из двенадцати тетраэдрических междоузлий, удаленные от базисных плоскостей на расстояния, $0,375 c$, расположены попарно на вертикальных ребрах и оси элементарной ячейки, а центры остальных шести, находящиеся попарно на трех осях трехгранных призм, ребрами которых являются ось элементарной ячейки и два смежных ее ребра, удалены от базисных плоскостей также на расстояние, близкое к $0,375 c$. Размеры ребер октаэдров и тетраэдров, образующих междоузлия, равны $l_{4,6} = a_{\pm}$ радиусы вписывающихся в них сфер составляют $r_6 = 0,414 R$ и $r_4 = 0,225 R$. Такое же количество междоузлий приходится и на элементарную ячейку ОЦК металлов, образованную двумя атомами. Как видно из рис. 1.7, в, в ОЦК решетках количество октаэдрических междоузельных позиций, располагающихся посередине ребер и граней элементарной ячейки, равно $n_6 = 6$.

Экспериментальные данные.

Исходя из чисто геометрических соображений, ранее широко использовавшихся в работах многих авторов, можно было бы ожидать, что небольшие по размеру атомы водорода (ковалентный радиус которого близок к $0,3 \text{ \AA}$) в ГЦК и ГПУ решетках металлов будут предпочтительнее заселять большие по размеру октаэдрические, а в ОЦК решетках – тетраэдрические позиции. Результаты многочисленных экспериментальных исследований топографии атомов водорода, показывают, однако, что такая закономерность довольно часто нарушается. Это и неудивительно, если учесть, что растворение атомов водорода сопровождается существенным изменением зарядового состояния, а также возмущением электронного и фононного спектров матрицы, характер которой весьма сильно зависит от природы компонентов. Это обстоятельство в той или иной степени учитывается в современных статистических теориях.

Наличие описанных особенностей систем Me – H обуславливает существование аналогии между твердыми растворами водорода в металлах и однокомпонентными системами не только в последовательности (и характере) структурных перестроек, развивающихся в них при изменении температуры и концентрации (давления) водорода, но и в однотипности диаграмм их состояния, отражающих как упорядочение атомов (кристаллизация жидкости), так и распад пересыщенных (неравновесных) фаз (конденсация решеточного газа). Сказанное хорошо видно из сопоставления рисунков 1.10 и 1.11. Здесь α -фаза соответствует газу, α' -фаза - жидкости и β -фаза - твердому телу. Следует особо подчеркнуть, что указанное сходство диаграмм состояния не только внешнее – оно *находит убедительное подтверждение как в результатах структурных исследований, так и в резком (на 2÷3 порядка) уменьшении коэффициентов диффузии атомов растворенного водорода, наблюдаемом при их упорядочении (так же, как и в случае кристаллизации однокомпонентной жидкости).*

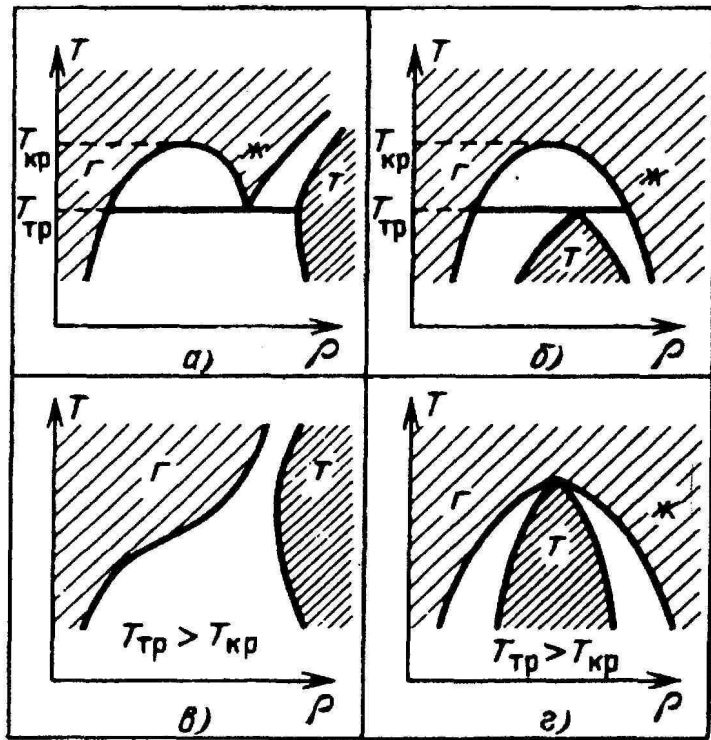


Рис.1.10 Типы фазовых диаграмм двухкомпонентных систем: γ , δ , ϵ – области гомогенности газообразной, жидкой и твердой фаз; $T_{кр}$ и $T_{тр}$ – температуры критической и тройной точек; а) нормальный случай ($\rho_{\tau} > \rho_{\delta}$), б) . в) – случай "льда" ($\rho_{\tau} < \rho_{\delta}$)

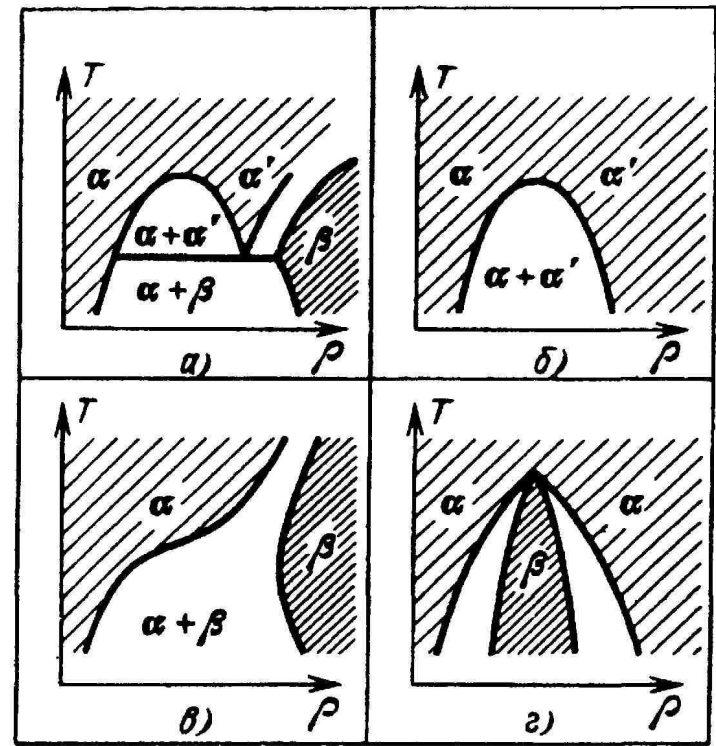


Рис.1.11. Фазовые диаграммы различных систем Me-H: а) Nb-H ($T_{кр} > T_{тр}$; $\rho_{\beta} > \rho_{\alpha}$); б) Pd-H ($T_{кр} > T_{тр}$); в) Ta-H ($T_{кр} < T_{тр}$; $\rho_{\beta} > \rho_{\alpha}$); г) V-H ($T_{кр} < T_{тр}$; $\rho_{\beta} < \rho_{\alpha}$)

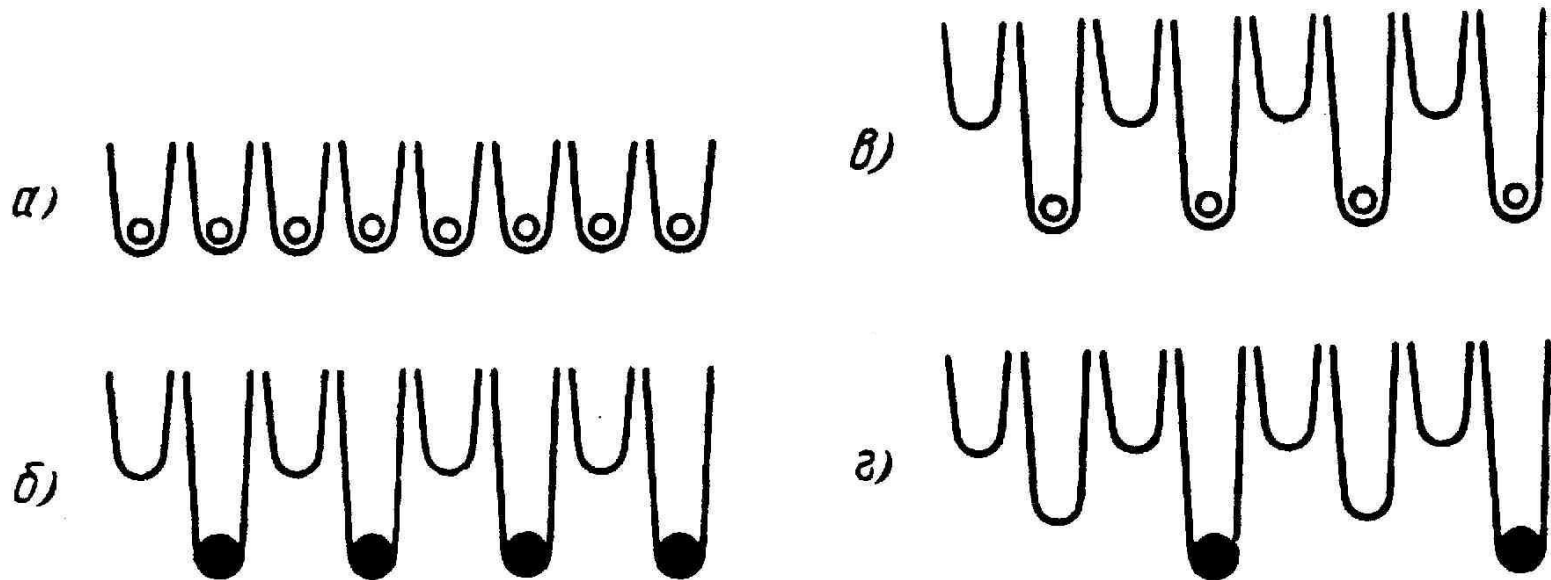


Рис.1.12. Схема ветвления: потенциальные ямы в стехиометрически неупорядоченных (а) и полностью упорядоченных (б) растворах, а также в нестехиометрически частично упорядоченных (в) и полностью упорядоченных (г) растворах (o и • – вероятности заполнения междоузлий водородом, меньшие и равные единице)

Теоретические расчеты

Теоретический анализ закономерностей распределения внедренных атомов по междоузлиям и, в частности, вопрос о зависимости заселенности межузельных позиций от структуры металла, температуры и концентрации растворенного компонента были предметом исследований многих авторов. Существенные успехи в решении этих вопросов были достигнуты в работах, в которых в основном использовался аппарат статистической физики и упрощенная модель парного взаимодействия (в конфигурационном приближении) без учета динамики кристаллической решетки и квантовых эффектов. Решение находилось путем минимизации выражения для свободной энергии $F = E - TS$, записанного в конфигурационном приближении, учитывающем количество межузельных позиций определенного типа N_i , потенциальную энергию заселяющих их атомов U_i , и количество находящихся в этих позициях атомов n_i . Выяснилось, что

$$n_i = N_i \left[\exp\left(\frac{U_i + \lambda}{kT}\right) + 1 \right]^{-1} \quad \text{или} \quad n_i = N_i \exp\left(\frac{U_i + \lambda}{kT}\right) \quad n_i \ll N_i$$

где λ – параметр, определяемый из условий нормировки; $\sum n_i = n$

– полное количество растворенных атомов.

Из этих выражений следует, что в случае кристаллов с двумя типами междоузлий (к которым, в частности, относятся металлы, имеющие ГЦК и ОЦК решетки) концентрации заселяющих их атомов ($c_i = n_i/n$) при $n_i \ll N$ описываются выражениями

$$c_1 = \left[1 + \frac{N_2}{N_1} \exp\left(\frac{U_1 - U_2}{kT}\right) \right]^{-1} \quad c_2 = \left[1 + \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{U_2 - U_1}{kT}\right) \right]^{-1}$$

Из приведенных соотношений видно, что при понижении температуры внедренные атомы концентрируются на междоузлиях определенного типа, а с ростом температуры стремятся хаотически распределиться по всем междоузлиям.

Важным при этом является монотонный характер зависимости ρ_i (и c_i) от температуры, подчеркивающий отсутствие в рассматриваемых системах фазовых переходов типа порядок — беспорядок. Иными словами, в отсутствие взаимодействия между внедренными атомами изменение их концентрации в междоузлиях определенного типа, наблюдаемое при понижении температуры, не носит кооперативного характера, типичного для фазовых превращений.

Энергия внедренных атомов

В рамках континуальной теории упругости модуль вектора упругого смещения в неограниченной изотропной среде убывает с расстоянием пропорционально r^2 . Таким образом, внедренные атомы создают вокруг себя поля упругих смещений, обеспечивающие их взаимодействия друг с другом. Энергия взаимодействия дефекта с полем других дефектов описывается выражением

$$U_{вз} = - \sum_{i,k} P_{ik} (\epsilon_{ik}^b)_{r=0}$$

где P_{ik} - компоненты симметричного тензора, а ϵ_{ik}^b - компоненты тензора деформации внешнего поля (в частности, созданного другими дефектами).

Из теории упругости известно, что энергия взаимодействия U точечных дефектов по порядку величины равна $\nu E u_0^2$, где ν – объем элементарной ячейки кристалла, E – модуль упругости и u_0 – коэффициент концентрационной зависимости температурного линейного расширения кристалла. Так как первые две величины для растворов внедрения и замещения практически одинаковы ($\nu \approx 10^{-23}$ см³, $E \approx 10^{12}$ Па), а величина u_0 для первого (≈ 1) на два порядка больше, чем для второго ($\approx 10^{-2}$), то $U_{\text{вн}} \approx 1$ эВ, а $U_{\text{зам}} \approx 10^{-4}$ эВ, т.е. различие между ними достигает четырех порядков.

Приведенные соображения послужили основанием для предположений о решающем вкладе далекодействующих деформационных взаимодействий в энергию связи внедренных в переходные металлы атомов.

Состояние атомов водорода в металлах

Атомное состояние водорода в междоузельных порах кристаллической решетки в металлах характеризуется размещением, волновой функцией, и энергией колебательного движения.

Водород, абсорбированный металлом, может находиться в нем в различных состояниях: а) растворяться в металле; б) сегрегировать на несовершенствах кристаллического строения; в) адсорбироваться на поверхности микронесплошностей и частицах вторых фаз; г) скапливаться в микропорах в молекулярной форме; д) образовывать гидриды с основным металлом; е) вступать во взаимодействие с легирующими элементами и вторыми фазами. В зависимости от природы металла то или иное состояние водорода (а чаще всего несколько из них) являются доминирующими. Эти состояния не независимы: между водородом, находящимся в различных состояниях, существует динамическое равновесие.

Атомы водорода в металле ионизируются с образованием в предельных случаях или положительно заряженного иона – протона или отрицательно заряженного иона H^- .

Из соотношений Энгеля следует, что атом водорода ионизируется до протона, если ионизационный потенциал атомов металла превышает ~ 7 эВ.

При растворении водорода в переходных металлах s -электроны водорода переходят на незаполненную d -оболочку металла с более низким энергетическим уровнем. Если же ионизационный потенциал атомов металла меньше этой величины, то металл отдает электроны атомам водорода, так что образуются отрицательно заряженные ионы H^- или гидриды