

ИССЛЕДОВАНИЕ *ab initio* ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИОННЫХ И ВОДОРОД-ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В ПАЛЛАДИИ И ЕГО ГИДРИДЕ

И. А. Супрядкина*, Д. И. Бажанов, А. С. Илюшин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 августа 2013 г.

Представлены результаты исследования на основе расчетов *ab initio* вакансионных и водород-вакансионных комплексов в палладии и гидриде палладия. Сравнительный анализ энергий формирования дефектных комплексов в палладии и его гидриде показал, что в структуре гидрида палладия образование вакансионных кластеров протекает легче. При рассмотрении водород-вакансионных комплексов в кристаллическом массиве палладия было установлено, что водород и вакансия взаимодействуют друг с другом, образуя устойчивый дефектный комплекс «водород-вакансия» (H-Vac) с энергией связи $E_b = -0.21$ эВ. Для исследования начального этапа формирования водород-вакансионных комплексов (H_n-Vac_m) был рассмотрен вопрос о кластеризации дефектов в кластеры, содержащие в качестве структурной единицы комплексы H-Vac и H₂-Vac. Было получено, что водород-вакансионные комплексы формируют плоские дефектные структуры в палладии в плоскостях типа (100).

DOI: 10.7868/S004445101401009X

1. ВВЕДЕНИЕ

Развивающаяся энергетическая инфраструктура обращает внимание на проблему поиска и реализации альтернативного экологически чистого источника энергии. Среди различных энергетических стратегий особенно многообещающим выглядит использование водорода в качестве основного энергоносителя. Сейчас водородная энергетика еще далека от массового внедрения на мировой рынок и в инфраструктуру, так как методики производства, хранения и использования водорода нуждаются в глубоких теоретических и экспериментальных исследованиях. Следует отметить, что водородонакопительные элементы на основе металлов, обладающих высоким уровнем химического сродства к водороду, уже применяются [1].

Поэтому вопрос о характере взаимодействия металла с водородом актуален и на сегодняшний день. Поведение водорода в металлах интенсивно изучалось в работах [2, 3] на протяжении последнего столетия. Пока еще нет четкого понимания фундамен-

тальных процессов, происходящих в металле при насыщении его водородом. Особое внимание экспериментаторы и теоретики уделяют исследованиям свойств системы Pd-H [3–5]. Повышенный интерес к системе Pd-H обусловлен способностью палладия легко диссоциировать водород, накапливать его с большой плотностью на единицу объема при высокой степени его растворимости.

В течение последнего десятилетия этот интерес сопровождался детальным экспериментальным и теоретическим изучением этой системы, что демонстрируют работы [6–10], в которых структуру гидридов и эволюцию атомов водорода в системах Pd-H подвергают тщательному анализу. Так, было получено что, несмотря на уникальные свойства палладия, существуют серьезные препятствия для его практического применения. Взаимодействие водорода с атомами палладия приводит к нежелательным изменениям атомной структуры и свойств Pd в объеме и на поверхности, что отражается на прочности материала в технологических циклах внедрения и извлечения водорода.

В гидрогенизированных металлах и сплавах процесс структурной релаксации происходит не только с участием атомов водорода, но и с индуцированными

*E-mail: supryadkina@physics.msu.ru

ми им вакансиями. Этот эффект был обнаружен экспериментально после насыщения палладия водородом из газовой среды под давлением [11, 12]. Данный факт хорошо согласуется с другими экспериментальными данными [13, 14], в которых гидrogenизация различных металлов (Pd, Fe, Co, Ni и др.) приводит к индуцированию в системе аномально большого количества вакансий (сверх насыщенных вакансий (СНВ)). В то же время экспериментальные исследования показали, что для ряда металлов (Pd, Ni, Fe и Mn) после гидrogenизации наблюдалось появление сверхструктурных рефлексов, которые указывают на определенное упорядоченное расположение вакансий в кристаллической решетке [15–19]. Полученные в эксперименте дифракционные картины показывают, что процесс насыщения металлов (М) водородом приводит к образованию устойчивой дефектной фазы $M_3\text{Vac-H}_n$ с группой симметрии $L1_2$.

В работе [20] были получены результаты, свидетельствующие о том, что взаимодействие водорода с дефектами приводит к образованию устойчивых дефектных состояний (H-Vac_n , M-H-Vac_n), что может являться причиной замедления процесса дегазации и возникновения водородных ловушек. Водород и вакансии влияют на прочностные характеристики металлов и сплавов. В связи с этим данная работа посвящена теоретическому исследованию устойчивых дефектных состояний в матрице палладия и его гидрида, влиянию водорода на формирование точечных дефектов, а также определению структуры водород-вакансионных дефектных комплексов.

2. МЕТОД И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ

В данной работе полные энергии идеальной и дефектной структур палладия и его гидрида рассчитывались с использованием метода псевдопотенциала на основе теории функционала электронной плотности [21]. В приближении псевдопотенциалов для описания потенциала и волновых функций системы использовался метод проектированных присоединенных волн в обобщенном градиентном приближении для обменно-корреляционного функционала. Энергия обрезания по плоским волнам составляла 400 эВ. Энергия образования дефектов рассчитывалась с использованием 32-атомной и 64-атомной ячеек. Расстояние между k -точками в зоне Бриллюэна не превышало 0.02 \AA^{-1} , что соответствует сетке $8 \times 8 \times 8$ (или $4 \times 4 \times 4$) для 32-атомной ячейки (или 64-атомной ячейки). Данные расчеты были реализо-

ваны при использовании программного комплекса Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [21, 22] на суперкомпьютерах СКИФ-МГУ «Чебышев» [23] и МСЦ РАН.

Вакансии в кристаллической решетке палладия и гидрида создавались удалением атомов из соответствующих позиций в структуре. Водород располагался в октаэдрическом междоузлии. Расчет энергии образования моновакансий и их комплексов в структуре кристаллического объема палладия был проведен по формуле

$$E_f = E_{total}^{nv} - E_{total} + n \frac{E_{total}}{N}, \quad (1)$$

где E_f — энергия формирования моновакансий или их комплексов, состоящих из n вакансий, в структуре палладия, E_{total}^{nv} — полная энергия системы, содержащей n вакансий, E_{total} — полная энергия палладия на ячейку, содержащую N атомов палладия.

Также нами была рассчитана энергия формирования моновакансий и их комплексов в структуре гидрида палладия по формуле

$$E_f^H = E_{total}^{H-n\text{Vac}} - E_{total}^H + \frac{nE_{total}}{N}, \quad (2)$$

где $E_{total}^{H-n\text{Vac}}$ — полная энергия ячейки гидрида палладия с n вакансиями, E_{total}^H — полная энергия идеальной системы гидрида с N атомами палладия, E_{total} — полная энергия ячейки палладия без дефектов.

Энергия связи двух вакансий определялась как разница полных энергий систем при расположении на минимальном расстоянии вакансий относительно друг от друга (первая координационная сфера) и на максимальном расстоянии по формуле

$$E_b = E_{Rmin} - E_{Rmax}. \quad (3)$$

При исследовании взаимодействия водорода и вакансии энергия связи данной пары была рассчитана по следующей формуле:

$$E_b^{H-\text{Vac}} = E_{total}^{H-\text{Vac}} - E_{total} - (E_{total}^H + E_{total}^{\text{Vac}} - 2E_{total}), \quad (4)$$

где $E_{total}^{H-\text{Vac}}$ — полная энергия системы, содержащей водород и вакансию, E_{total}^H — полная энергия системы, содержащей только водород, E_{total}^{Vac} — полная энергия системы с одной вакансией.

Таблица 1. Результаты расчета периода решетки палладия и гидрида палладия (a_0), периода решетки палладия и гидрида палладия с моновакансией (a_v), энергии формирования моновакансии (E_f) с использованием обобщенно-градиентного приближения в ячейках с 4, 32 и 64 атомами палладия, в котором один из атомов заменен на вакансию

Система	$a_0, \text{Å}$	$a_{0exp}, \text{Å}$	$a_v, \text{Å}$	$E_f, \text{эВ}$	$E_{f,theor}, \text{эВ}$	$E_{f,exp}, \text{эВ}$
Pd ₃ -Vac	3.95	3.89 [24]	3.79	1.12	1.21 [25]	1.5–1.7 [26, 27]
Pd ₃₁ -Vac			3.93	1.17		
Pd ₆₃ -Vac			3.95	1.16		
Pd ₃ H ₄ -Vac	4.14	4.07 [11]	3.98	0.27	0.43 [25]	0.72* [12]
Pd ₃₁ H ₃₂ -Vac			4.13	0.39		
Pd ₆₃ H ₆₄ -Vac			4.14	0.2		

Примечание. Звездочкой отмечена энергия формирования комплекса H₆-Vac.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Вакансионные дефектные комплексы (Vac_m) в кристаллической структуре палладия и его гидрида

Для описания свойств системы с точечным дефектом было проведено теоретическое исследование свойств кристаллического палладия и гидрида палладия в присутствии дефекта атомной структуры — моновакансии. Для оценки влияния на конечный результат граничных условий, связанных с использованием периодической сверхрешетки, были рассмотрены ячейки различного размера с 4 ($1 \times 1 \times 1$), 32 ($2 \times 2 \times 2$) и 64 ($4 \times 4 \times 4$) атомами палладия. Для данных систем был проведен расчет периода решетки структуры без дефектов и структуры в присутствии моновакансии, кроме этого для одиночной вакансии по формулам (1) и (2) были найдены энергии формирования. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно в табл. 1, значения полученных периодов решетки идеальной структуры без точечного дефекта (моновакансии) близки к экспериментальному, следовательно, использованные параметры расчетной схемы позволяют описать свойства атомной структуры палладия и гидрида палладия с хорошей точностью. Кроме того, как показывают расчеты, наличие вакансии приводит к уменьшению периода решетки, но это изменение становится незначительным при уменьшении концентрации вакансий на элементарную ячейку. Данный факт согласуется с известными экспериментальными данными [27].

Полученные значения энергии формирования моновакансии в массивах палладия и гидрида палладия находятся в хорошем соответствии с результа-

тами расчетов *ab initio* теоретической работы [25]. Кроме того, необходимо отметить, что энергия формирования моновакансии в гидриде палладия оказалась существенно ниже, чем в идеальной структуре палладия. Так, для ячейки, содержащей 32 атома палладия, энергия формирования одиночной вакансии в случае идеального палладия составила $E_f^{\text{Pd}} = 1.17$ эВ, а в случае его гидрида — $E_f^{\text{PdH}} = 0.39$ эВ. Таким образом, мы можем предположить, что водород облегчает образование таких дефектов, что согласуется с экспериментальными данными [28] и другими теоретическими расчетами [25].

Исследование двух вакансий в кристаллических структурах палладия и гидрида палладия показало, что энергии их связи, рассчитанные по формуле (3), отрицательны и составляют соответственно $E_b^{\text{Pd}} = -0.24$ эВ и $E_b^{\text{PdH}} = -0.07$ эВ. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии точечных дефектов в палладии и его гидриде вакансиям выгодно объединяться и образовывать комплексы. Таким образом, большой интерес представляет рассмотрение процесса образования более сложных дефектных комплексов, содержащих большее число вакансий. Рост вакансионного комплекса осуществляется за счет роста числа входящих в него вакансий, но так как ограничен размер атомной ячейки, используемой для расчетов, то ограничен и размер дефектного кластера. Поэтому мы рассмотрели начальный этап роста вакансионного комплекса, исследовав комплексы из двух, трех и четырех вакансий. Для трех вакансий были смоделированы две конфигурации: плоская треугольная конфигурация и конфигурация тетраэдрической тривакансии, ко-

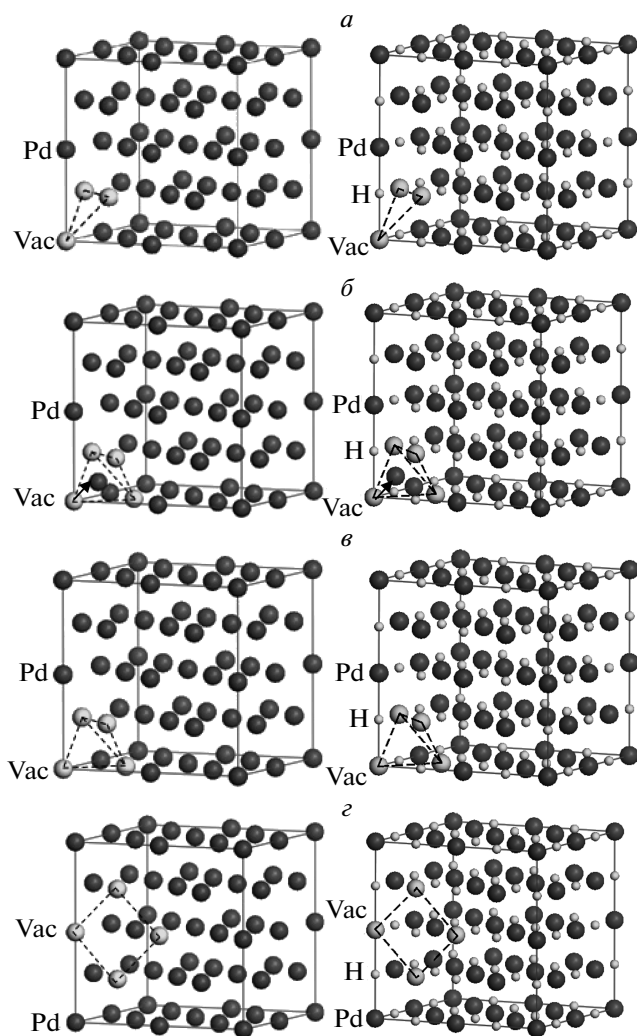


Рис. 1. Вакансионные комплексы в кристаллической ячейке палладия и его гидрида: *a* — комплекс из трех вакансий (конфигурация треугольник) в палладии и его гидриде, *б* — комплекс из трех вакансий (тетраэдрическая конфигурация) в палладии и его гидриде, *в* — комплекс из четырех вакансий (тетраэдрическая конфигурация) в палладии и его гидриде, *г* — комплекс из четырех вакансий (конфигурация квадрат) в палладии и его гидриде

гда атом палладия смещен в тетрапору (рис. 1 *a, б*), для четырех — объемный тетравакансионный комплекс и плоский квадратный комплекс (рис. 1 *в, г*).

По формулам (1) и (2) были рассчитаны энергии формирования дефектных комплексов (см. табл. 2).

Из результатов расчета следует, что образование плоского кластера из трех вакансий в случае гидрида палладия энергетически более выгодно, чем

Таблица 2. Энергии формирования комплексов точечных дефектов в палладии и его гидриде

Дефект	Pd	PdH	
	E_f , эВ		
Дивакансия			
	2.24	0.77	
Тривакансия	треугольник	3.22	1.21
	тетраэдр	3.21	1.36
Тетравакансия	тетраэдр	3.93	1.67
	квадрат	4.13	1.81

образование объемного кластера тетраэдрической формы, тогда как в кристаллическом массиве палладия энергия формирования тетраэдрической тривакансии немного ниже по сравнению с ее плоской конфигурацией (табл. 2). Четырем вакансиям в данных структурах выгодно объединяться и формировать объемный комплекс. Расчеты вакансионных комплексов в палладии находятся в хорошем соответствии с другими теоретическими результатами [29], согласно которым комплексы из трех вакансий и комплексы из четырех вакансий образуют объемные кластеры с энергиями формирования соответственно $E_f^{3Vac} = 3.01$ эВ и $E_f^{4Vac} = 3.70$ эВ. Кроме того, процесс образования вакансионного комплекса в гидриде палладия происходит легче, нежели в чистом палладии. Данный факт, согласно многим работам [13, 28], объясняется тем, что энергия формирования вакансии в присутствии водорода понижается за счет энергии связи вакансии с водородом. Таким образом, проведенные расчеты подтверждают тот факт, что присутствие водорода облегчает формирование вакансий и способствует их кластеризации в кристаллическом массиве. Кроме того, данный факт может служить причиной того, что при гидрогенизации палладия происходит образование anomalно большого количества вакансий, концентрация которых может составлять $18 \pm 3\%$ [11].

3.2. Водород-вакансионные комплексы H_n-Vac_m

Для определения влияния водорода на образование точечных дефектов была рассмотрена конфигурация, в которой атом водорода находился в ближайшей октаэдрической позиции по отношению к одиночной вакансии (см. рис. 2).

Энергия связи водорода с моновакансией рассчитывалась по формуле (4). В результате проведен-

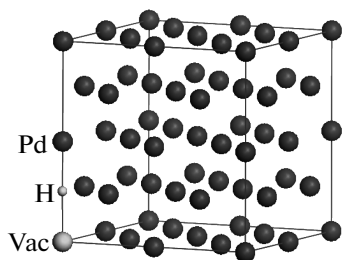


Рис. 2. Взаимное расположение водорода и вакансии

ных расчетов установлено, что водород и одиночная вакансия формируют устойчивый комплекс «водород–вакансия» (H–Vac) с энергией связи $E_b^{H-Vac} = -0.21$ эВ. Данная величина хорошо согласуется с результатом ионно-лучевого эксперимента, в котором $E_b^{H-Vac} = -0.23$ эВ [30].

В присутствии водорода энергия формирования моновакансии, рассчитанной по формуле (2), составила $E_f = 1.01$ эВ. Данная величина значительно меньше, чем энергия формирования моновакансии в рассмотренной выше кристаллической структуре, не содержащей водород. Результат расчета показывает, что присутствие даже одного атома водорода в кристаллической ячейке понижает энергию формирования, что хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [28].

Для описания начального этапа образования сложной дефектной структуры водород-вакансионных комплексов был рассмотрен вопрос кластеризации устойчивых пар «водород–вакансия» с целью определения энергетически более выгодной конфигурации. Для этого были взяты три типа взаимного расположения двух и трех пар димеров H–Vac. Первая конфигурация отвечает расположению пар H–Vac в одной плоскости (100) с различной относительно друг друга ориентацией димеров (рис. 3а), вторая — с одинаковой ориентацией димеров в плоскости (110) (рис. 3б), третья — расположению в перпендикулярных плоскостях (рис. 3в).

Анализ результатов проведенных расчетов показал, что формирование плоского кластера H_2-Vac_2 в плоскости (100), отвечающего конфигурации 1, энергетически более выгодно по сравнению с конфигурациями 2 и 3 (см. рис. 3). Сравнение полученных полных энергий второй и третьей конфигураций с первой представлено в табл. 3.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что на начальном этапе происходит формирование плоских кластеров, что может в последу-

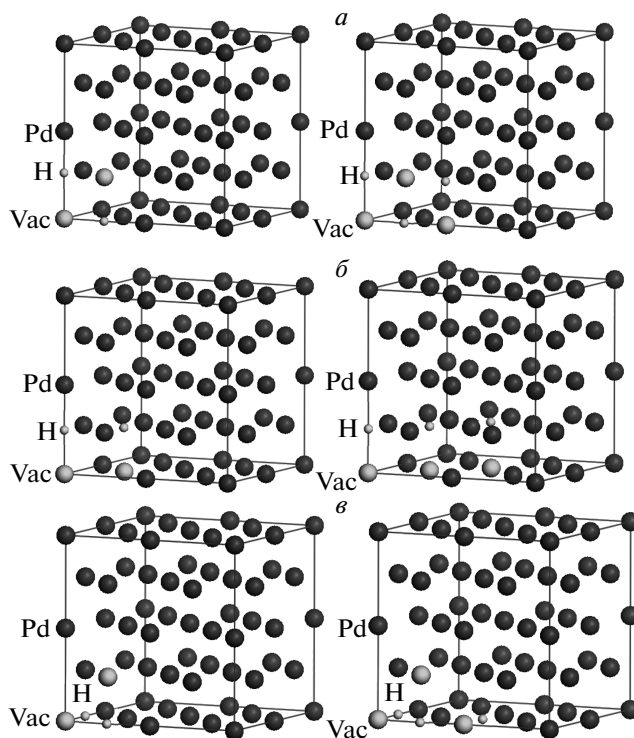


Рис. 3. Взаимное расположение двух и трех димерных пар H–Vac в ячейке палладия: а — конфигурация 1, б — конфигурация 2, в — конфигурация 3

Таблица 3. Сравнение полных энергий систем со второй (E_2) и третьей конфигурациями (E_3) с полной энергией первой конфигурации (E_1) взаимного расположения димерных пар

Конфигурация	Две димерные пары	Три димерные пары
	$\Delta E = E_n - E_1, \text{ эВ}$	
Конфигурация 2	0.21	0.39
Конфигурация 3	0.11	0.21

ющем привести к образованию линейных дефектов, таких как дислокации. Поэтому проведенный расчет может отражать тот факт, что при водородной сорбции в структуре палладия с вакансиями наблюдается образование одномерных дефектов, приводящих к большей хрупкости [31].

Дополнительно было рассмотрено объединение трех димеров в объемный кластер. Данный объемный кластер представляет собой более плотную упаковку димеров H–Vac, нежели упаковка, соответ-

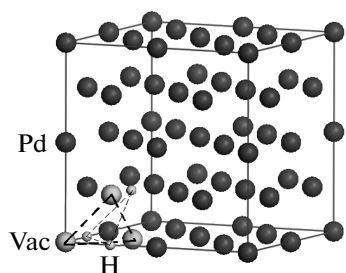


Рис. 4. Упаковка трех димеров

Таблица 4. Сравнение трех конфигураций с конфигурацией плотной упаковки димеров (E_{dim})

Конфигурация	$\Delta E = E_n - E_{dim}$, эВ
Конфигурация 1	0.04
Конфигурация 2	0.43
Конфигурация 3	0.25

ствующая третьей конфигурации (см. рис. 4). Сравнение с предыдущими конфигурациями трех димеров представлено в табл. 4.

Как мы видим, объемная структура из трех димеров в виде плотной упаковки является вырожденной по энергии относительно плоской структуры ($\Delta E = 0.04$ эВ), в которой три димера находятся в одной плоскости (100). Поэтому в палладии возможно образование как плоских, так и объемных кластеров, которые могут, в свою очередь, привести к формированию вакансионных пар [17].

Кроме того, было проведено исследование взаимодействия двух тримерных пар H-Vac-H (комплекс H_2 -Vac). Интерес к данным дефектным структурам вызван тем, что ранее нами (см. [32] и ссылки в этой работе) было получено, что энергии захвата вакансией первого и второго атомов водорода при множественном заполнении одинаковы и поэтому возможно образование кластеров со структурной единицей H_2 -Vac с линейной конфигурацией.

Для определения энергетически выгодной геометрии взаимного расположения пар H_2 -Vac были рассмотрены следующие конфигурации: параллельное и перпендикулярное взаимное расположение тримеров вдоль направления [010] в плоскости (100) и направлений $[\bar{1}10]$ и $[01\bar{1}]$ в плоскостях соответственно (110) и (100) (см. рис. 5).

Согласно расчетам, тримерам H_2 -Vac выгоднее группироваться в плоскости (100) вдоль направле-

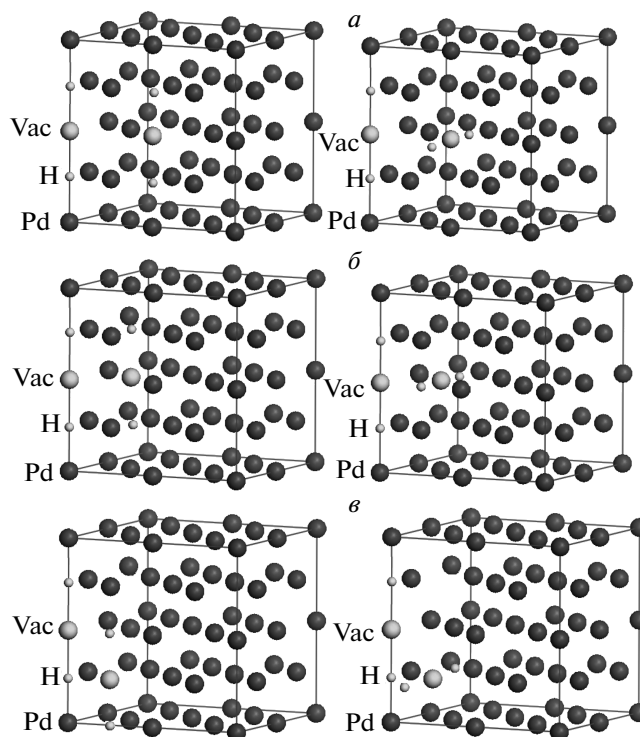


Рис. 5. Взаимное расположение пар H_2 -Vac: *a* — расположение пар H_2 -Vac вдоль направления [010] в плоскости (100), *b* — расположение пар H_2 -Vac вдоль направления $[\bar{1}10]$ в плоскости (110), *v* — расположение пар H_2 -Vac вдоль направления $[01\bar{1}]$ в плоскости (100)

Таблица 5. Сравнение конфигураций с параллельным и перпендикулярным взаимным расположением тримеров вдоль направлений [010], $[\bar{1}10]$ и $[01\bar{1}]$ в плоскостях (100) и (110)

Направление	Параллельное расположение	Перпендикулярное расположение
	$\Delta E = E - E_{[01\bar{1}],(100)}$, эВ	
[010], плоскость (100)	0.17	0.26
$[\bar{1}10]$, плоскость (110)	0.12	0.06
$[01\bar{1}]$, плоскость (100)	0	0.06

ния $[01\bar{1}]$. Из двух рассмотренных конфигураций вдоль этого направления энергетически более выгодной оказалась конфигурация с параллельным расположением пар H_2 -Vac. Аналогичное взаимное расположение тримеров имеет место в ОЦК-структуре

α -Fe [33]. В табл. 5 представлено сравнение всех рассмотренных конфигураций с параллельной конфигурацией в плоскости (100) вдоль направления $[01\bar{1}]$. Группировка дефектных комплексов с перпендикулярным расположением пар H_2 -Vac вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[01\bar{1}]$ в плоскостях (110) и (100) энергетически близка значению полной энергии систем. Энергетически наименее предпочтительным направлением кластеризации оказалось направление $[010]$ в плоскости (100).

Как мы видим, наиболее предпочтительное взаимное расположение двух дефектных комплексов H_2 -Vac отвечает конфигурациям, когда вакансии атомов Pd располагаются в первой координационной сфере. Подобная ситуация была получена в работе [33], где на основе расчетов *ab initio* было установлено, что в ОЦК-структуре α -Fe наиболее энергетически выгодное направление кластеризации двух дефектных комплексов H_2 -Vac соответствует направлению $[111]$, при котором вакансии атомов железа также находятся в первой координационной сфере.

Результаты исследования водород-вакансионных комплексов позволяют сделать вывод о том, что их кластеризация в плоские дефекты может способствовать образованию трещин и дислокаций. Иными словами, в микроскопических процессах, определяющих механизм появления хрупкости, основную роль играют формирование и коалесценция дефектов в плоскостях, что приводит к хрупкости материала вдоль этих плоскостей.

4. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе методом *ab initio* рассмотрено взаимодействие вакансий в палладии и его гидриде. Установлено, что вакансиям энергетически выгодно образовывать устойчивые компактные комплексы (кластеры). При этом энергия формирования вакансионных дефектных структур в гидриде палладия ниже. Также было получено, что присутствие водорода облегчает процесс формирования вакансии в кристаллическом массиве. Проведенное исследование взаимодействия водорода и вакансий показало, что водород и вакансии объединяются, формируя устойчивые водород-вакансионные комплексы (H_n -Vac_m).

При рассмотрении водород-вакансионных комплексов было установлено, что в палладии димерам H -Vac и тримерам H_2 -Vac энергетически выгодно формировать плоские водород-вакансионные струк-

туры в плоскости (100) соответственно вдоль $[010]$ и $[01\bar{1}]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Guther and A. Otto, *J. Alloys Compd.* **293–295**, 889 (1999).
2. Г. Алефельд, И. Фёлькл, *Водород в металлах*, Т. 1.2, Мир, Москва (1981).
3. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag, Berlin (1967).
4. F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, Academic, New York (1993).
5. O. B. Christensen, P. D. Ditlevsen, K. W. Jacobsen, P. Stoltze, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **40**, 1993 (1989).
6. A. Gross and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **57**, 2493 (1998).
7. D. Wetzig, R. Dopheide, M. Rutkowski, R. David, and H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 463 (1996).
8. X. Ke and G. J. Kramer, *Phys. Rev. B* **66**, 184304 (2002).
9. X. Ke, G. J. Kramer, and O. M. Lovvik, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 6267 (2004).
10. R. Caputo and A. Alavi, *Molecular Phys.* **101**, 1781 (2003).
11. Y. Fukai and N. Okuma, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1640 (1994).
12. Y. Fukai, Y. Ishii, Y. Goto, and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **313**, 121 (2000).
13. S. Harada, S. Yokota, Y. Ishii, Y. Shizuku, M. Kanazawa, and Y. Fukai, *J. Alloys Compd.* **404–406**, 247 (2005).
14. Y. Fukai and H. Sugimoto, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 436201 (2007).
15. Y. Fukai, Y. Shizuki, and Y. Kurokawa, *J. Alloys Compd.* **329**, 195 (2001).
16. Y. Fukai, *Some Unsolved Problems of Hydrogen in Metals. In Computer Aided Innovation of New Materials II*, ed. by M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka, and R. Yamamoto, Elsevier, Amsterdam (1993), p. 451.
17. D. S. dos Santos, S. Miraglia, and D. Fruchart, *J. Alloys Compd.* **291**, L1 (1999).

18. Y. Fukai, M. Yamakata, and T. Yagi, *Z. Phys. Chem.* **179**, 119 (1993).
19. S. Miraglia, D. Fruchart, E. K. Hlil, S. S. M. Tavares, and D. Dos Santos, *J. Alloys Compd.* **317–318**, 77 (2001).
20. В. М. Авдюхина, А. А. Анищенко, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, *ФТТ* **46**, 259 (2004).
21. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
22. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
23. Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев и др., *Открытые системы* № 7 (2012).
24. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1971).
25. C. Zhang and A. Alavi, *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, № 27 (2005).
26. H. Shultz and P. Ehrhart, In: *Ladolt-Bornstein, New Series, Group III*, Springer, Berlin (1991).
27. Y. Kraftmakher, *Phys. Rep.* **299**, 79 (1998).
28. Y. Fukai, *J. Alloys Compd.* **356–357**, 263 (2003).
29. Л. Ю. Немирович-Данченко, О. Ю. Векилова, Д. И. Бажанов и др., *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **3**, 17 (2006).
30. S. M. Myers, M. I. Baskes, and H. K. Birnbaum, *Rev. Mod. Phys.* **64**, (1992).
31. В. М. Авдюхина, А. А. Анищенко, А. А. Кацнельсон, Г. П. Ревкевич, *ФТТ* **46**, 259 (2004).
32. O. Yu. Vekilova, D. I. Bazhanov, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **80**, 024101 (2009).
33. Y. Tateyama and T. Ohno, *Phys. Rev. B* **67**, 174105 (2003).