

THE QUANTUM THEORY OF HYDROGEN STATE AND DIFFUSION IN TRANSITION (MAGNETIC) METALS

Mitse A. I.*

Department of Solid State Theory, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

* Fax: +(380) 44 4242561; E-mail: tatar@imp.kiev.ua

Hydrogen in compounds forms hydrogen (covalent) bonds, which are described only by quantum theory. It is built on the base of the many-electron operator spinors (MEOS), which consist of coordinate $d_{r\sigma}$ and spin $c_{r\sigma}$ components. The factorization of $d_{r\sigma}$ from one-electron fermions $a_{r\mu\sigma}^+$ (μ —orbital quantum number) and the condition of covalent electrons locality on their orbits completely define MEOS in the continual Fock spaces (symmetric or antisymmetric for ions with even or odd numbers n of covalent electrons).

The conditions of electrical neutrality define the Hamiltonians of covalent and band electrons, and also of their interactions (hybridization) in the form of expansions on MEOS and band fermions $f_{r\sigma}^+$ products. The Fourier expansions for MEOS separate the covalent Hamiltonians on bond energy and spectra of chemical (covalent) bond fluctuation (CBF). The crossing of CBF with band branches gives singularities of density of states $DOS(E)$ as a function of energy E . The basic and anomalous (with singularities) CBF branches appear. They give different contributions in heat capacity and

other thermal, thermomagnetic, thermoelectric and other properties.

The hydrogen solution in metal (Me) is defined by covalent Me–H bond Γ^{H-j} . For transition Me of Fe group it is the bond of $3d$ - and $1s$ -electrons ($j = d$). The band electrons do not take part in this band in zero-order approximation, which defines low H solution in nontransition metals. The large H solution in transition metals (Pd, lanthanides and other) is explained by the large energy of Γ^{H-d} and Γ^{H-f} bonds [1].

The activation energy of H diffusion in Me (d - or f -Me) is calculated as the change of covalent energy of Me–H-bond, when H ion passes through the barrier [2]. The temperature dependencies of H solution, of diffusion activation energy, atomic and magnetic phase diagrams are defined by CBF spectra.

References

1. Mitsek AI. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2002; **24**(8): 1039.
2. Mitsek AI. Ukr. Fiz. Zh. 2002; **47**(5) 469.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СОСТОЯНИЯ И ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ПЕРЕХОДНОМ (МАГНИТНОМ) МЕТАЛЛЕ

Мицек А. И.*

Отдел теории твердого тела, Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАНУ,
бульвар Академика Вернадского, 36; 03680, ГСП, Киев-142, Украина

* Факс: +(380) 44 4242561; E-mail: tatar@imp.kiev.ua

Водород в соединениях образует водородные (ковалентные) связи, которые описываются только квантовой теорией. Создаем ее на основе многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС), состоящих из координатных $d_{\tau\sigma}$ и спиновых $s_{\tau\sigma}$ компонентов. Факторизация $d_{\tau\sigma}$ из одноэлектронных фермионов $a_{\tau\mu\sigma}^+$ (μ — орбитальное квантовое число) и условие локализации ковалентных электронов на их орбитах полностью определяют МЭОС в континуальных пространствах Фока (симметричных или антисимметричных для ионов с четным или нечетным числом n ковалентных электронов).

Условия электронейтральности определяют гамильтонианы ковалентных и зонных электронов, а также их взаимодействий (гибридизации) в виде разложений по произведениям МЭОС и зонных фермионов $f_{\tau\sigma}^+$. Ряды Фурье для МЭОС разделяют ковалентные гамильтонианы на энергию связи и спектры флуктуаций химических (ковалентных) связей (ФХС). Пересечение ФХС с зонными ветвями дает особенности плотности зонных состояний $DOS(E)$ как функции энергии E . Появляются основные и аномальные (с особенностями) ветви ФХС. Они

дают разные вклады в теплоемкость и другие термические, термомагнитные, электротермические и другие свойства.

Растворение водорода в металле (Me) определяется ковалентной Me–H связью Γ^{H-j} . Для переходных Me группы Fe это связь $3d$ - и $1s$ -электронов ($j = d$). Зонные электроны не участвуют в этой связи в нулевом приближении, что определяет низкую растворимость H в непериодических металлах. Большая растворимость H в переходных металлах (Pd, лантанидах и других) объясняется большой энергией Γ^{H-d} и Γ^{H-s} связей [1].

Энергия активации диффузии H в Me (d - или f -Me) рассчитывается как изменение ковалентной энергии Me–H-связи при прохождении иона H через барьер [2]. Температурные зависимости растворимости H, энергии активации диффузии, атомные и магнитные фазовые диаграммы определяются спектрами ФХС.

Литература

1. Мицек АИ. Металлофиз. новейшие технол. 2002; **24**(8): 1039.
2. Мицек АИ. УФЖ 2002; **47**(5): 469.