



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Перераспределение электронной плотности при растворении водорода в палладии: расчеты из первых принципов

Л.Ю. Немирович-Данченко^{1,2}, Л. А. Святкин¹, И. П. Чернов¹

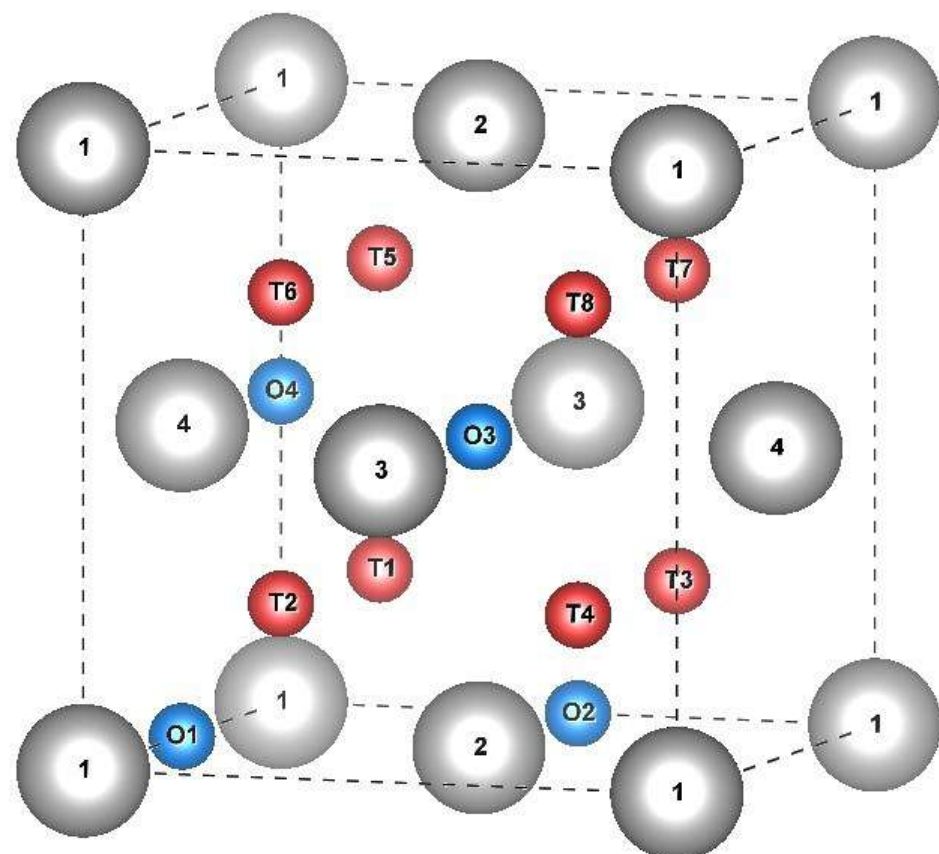
¹⁾ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*
²⁾ *Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия*

Введение

Исследование материалов способных накапливать водород приобретает особенное значение в связи с развитием водородной энергетики. Из всех металлов, поглощающих водород, самым известным является палладий. Растворение водорода значительно изменяет физические и механические свойства палладия: увеличивает параметр решетки, снижает электропроводность и магнитную восприимчивость, повышает твердость и прочность, снижает пластичность и, как результат, приводит к охрупчиванию материала. Исследуя атомную структуру, можно определить энергетически наиболее выгодные положения водорода в решётке палладия, проследить за изменением параметров решётки и пространственным расположением атомов Pd и H. Изучение плотности электронных состояний и переноса заряда в системе Pd-H позволит получить информацию о влиянии электронов атомов водорода на электронную структуру Pd, на изменение количества электронов проводимости и продвинутся в понимании природы охрупчивания материалов.

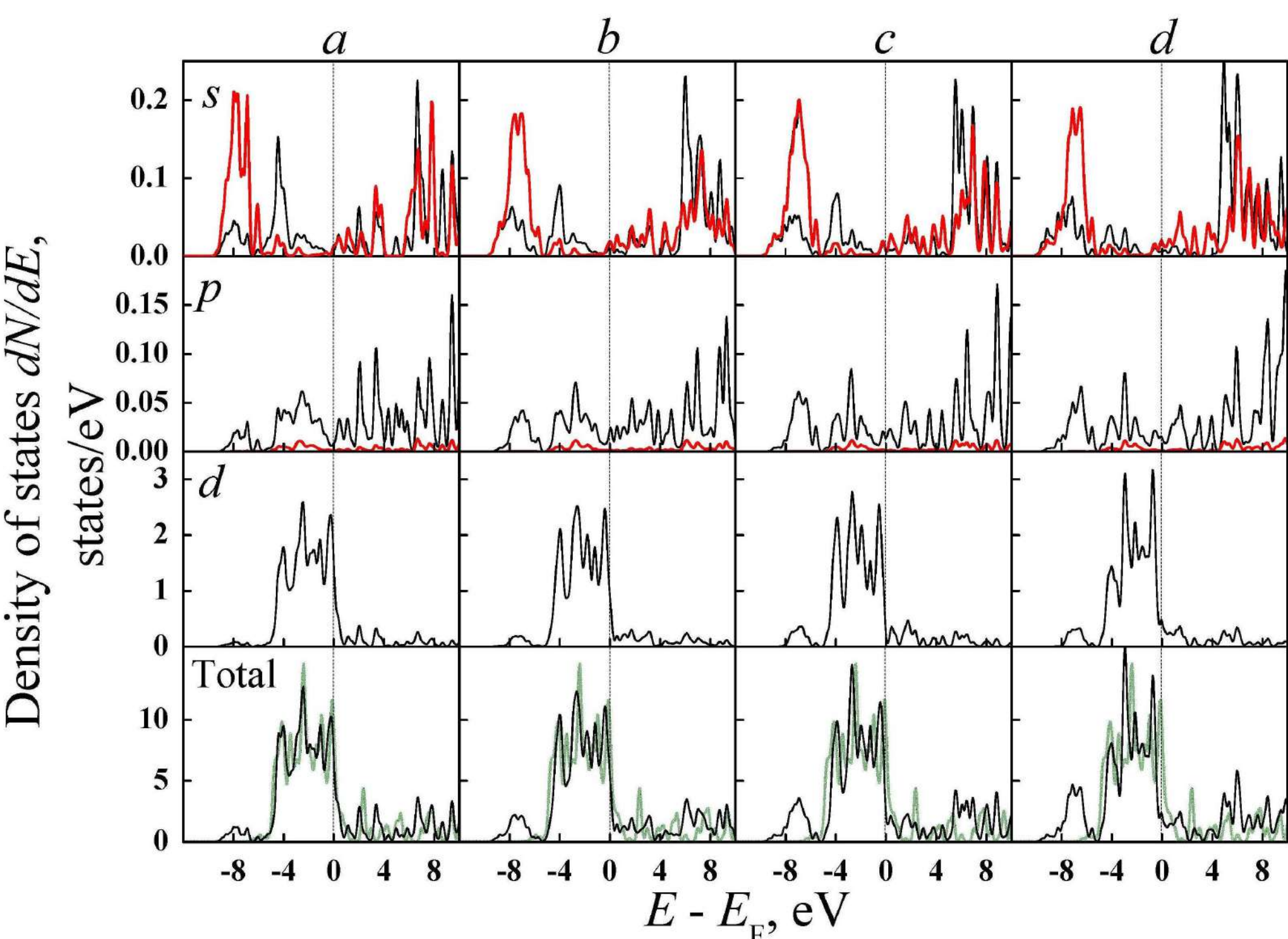
Целью настоящей работы является выявление влияния концентрации водорода на атомную и электронную структуры системы палладий-водород. С этой целью были проведены расчёты из первых принципов атомной структуры, переноса заряда и плотности электронных состояний системы палладий-водород при концентрации водорода $x = \text{H/Pd}$ в диапазоне 0,25 – 2,0.

Расчетные ячейки

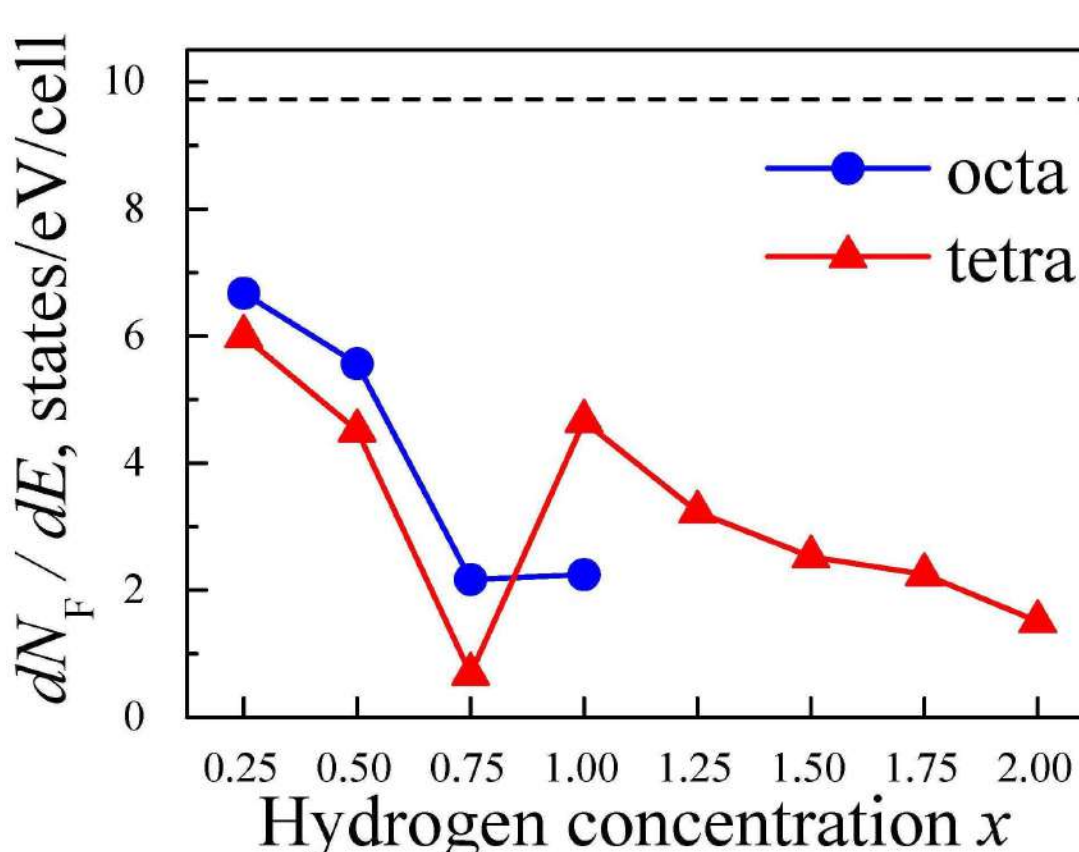


Положения атомов в расчетной ячейке: серые шарики – атомы палладия, синие шарики – атомы водорода в октаэдрических (O) междоузлиях, красные шарики – атомы водорода в тетраэдрических (T) междоузлиях.

Плотность электронных состояний



Плотность электронных состояний (ПЭС) соединения PdH_x с октаэдрической координацией атома H при x равном 0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) и 1,0 (d). В трех верхних панелях показаны локальные парциальные плотности состояний s -, p - и d -типа в МТ-сферах атомов H (красная линия) и атомов Pd (тонкая черная линия). В нижней панели показана полная ПЭС соединения PdH_x (тонкая черная линия) и чистого палладия (зеленая линия) в расчетной ячейке. Пунктирная линия – уровень Ферми.



Зависимость ПЭС на уровне Ферми соединения PdH_x от концентрации x водорода. Пунктирная линия соответствует ПЭС на уровне Ферми чистого палладия.

Метод и детали расчета

Оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-водород проводились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля, реализованным в пакете программа ABINIT. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцхофа (PBE). В работе была исследована атомная и электронная структуры системы PdH_x при x равном 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75 и 2,0, в которых атомы водорода занимали либо тетра- (T), либо октаэдрические (O) междоузлия, а также O и T междоузлия одновременно. Объем атомов и перенос заряда рассчитаны по методу Бадера.

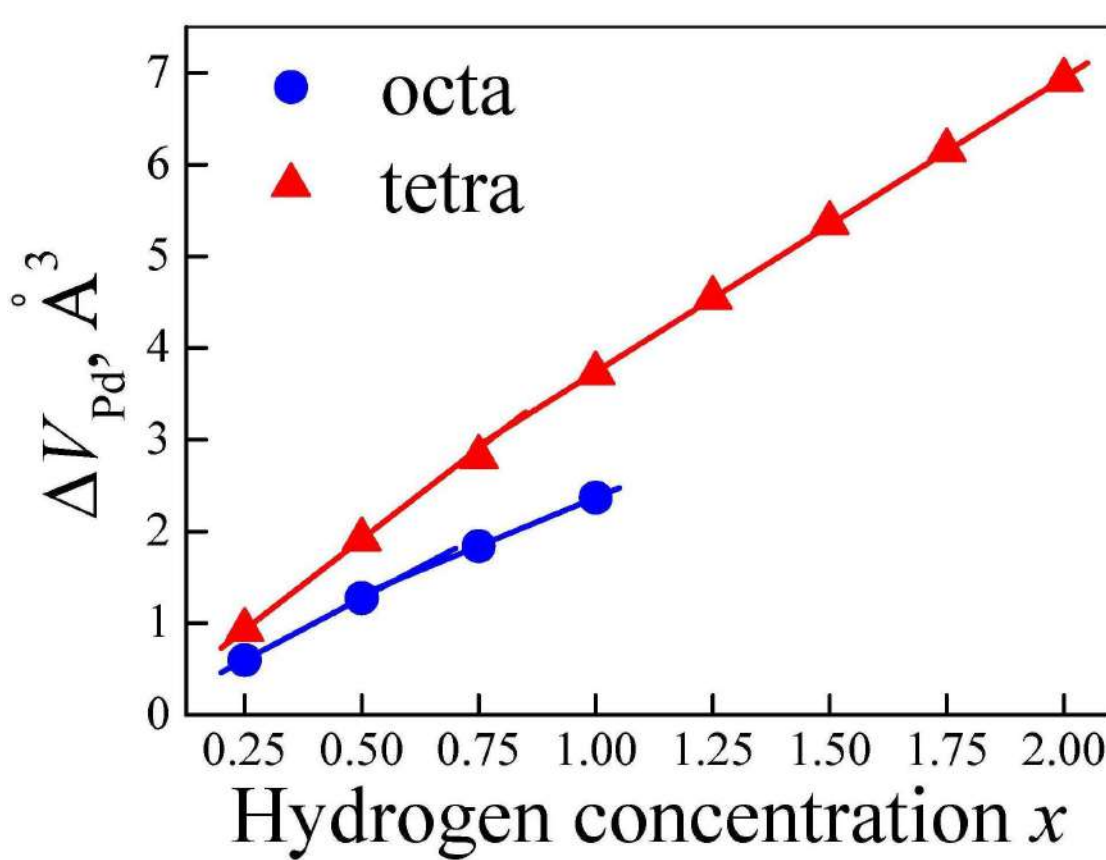
Удельная энергия связи водорода в системе PdH_x, рассчитывалась по формуле:

$$E_b = \frac{N E_{\text{H}_2} + E_{\text{Pd}_4} - E_{\text{Pd}_4\text{H}_N}}{N}$$

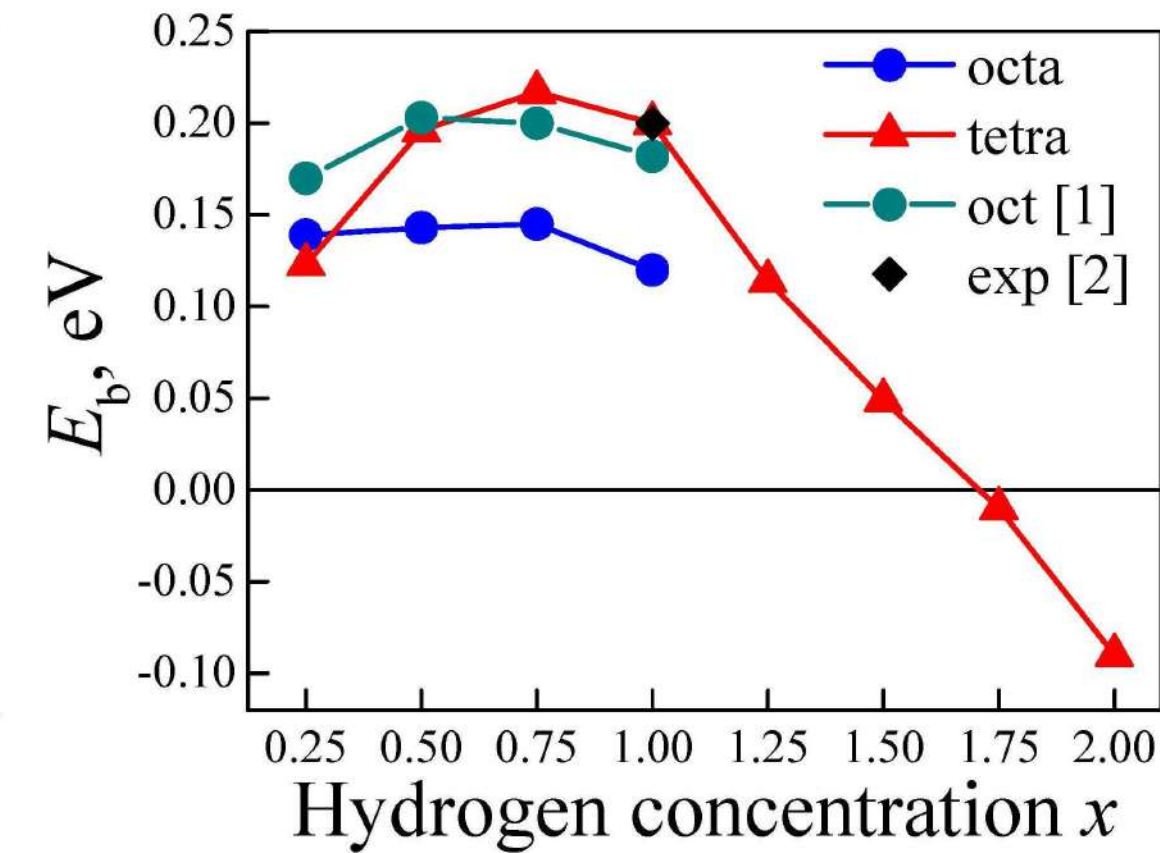
где E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода, E_{Pd_4} – полная энергия, приходящаяся на 4 атома чистого палладия,

$E_{\text{Pd}_4\text{H}_N}$ – полная энергия, приходящаяся на расчетную ячейку из 4 атомов чистого палладия и N атомов водорода.

Атомная структура

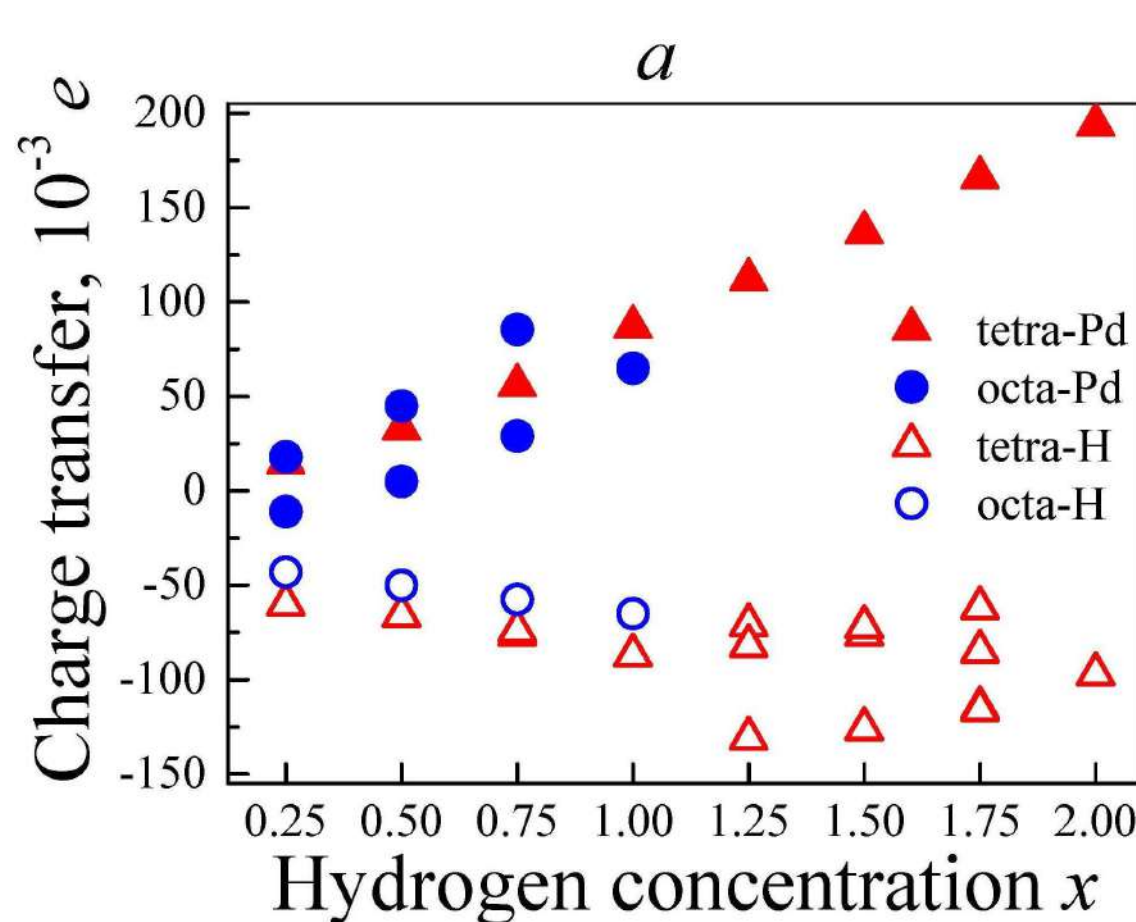


Избыточный объем, вносимый атомом водорода на один атом Pd, в зависимости от концентрации x .

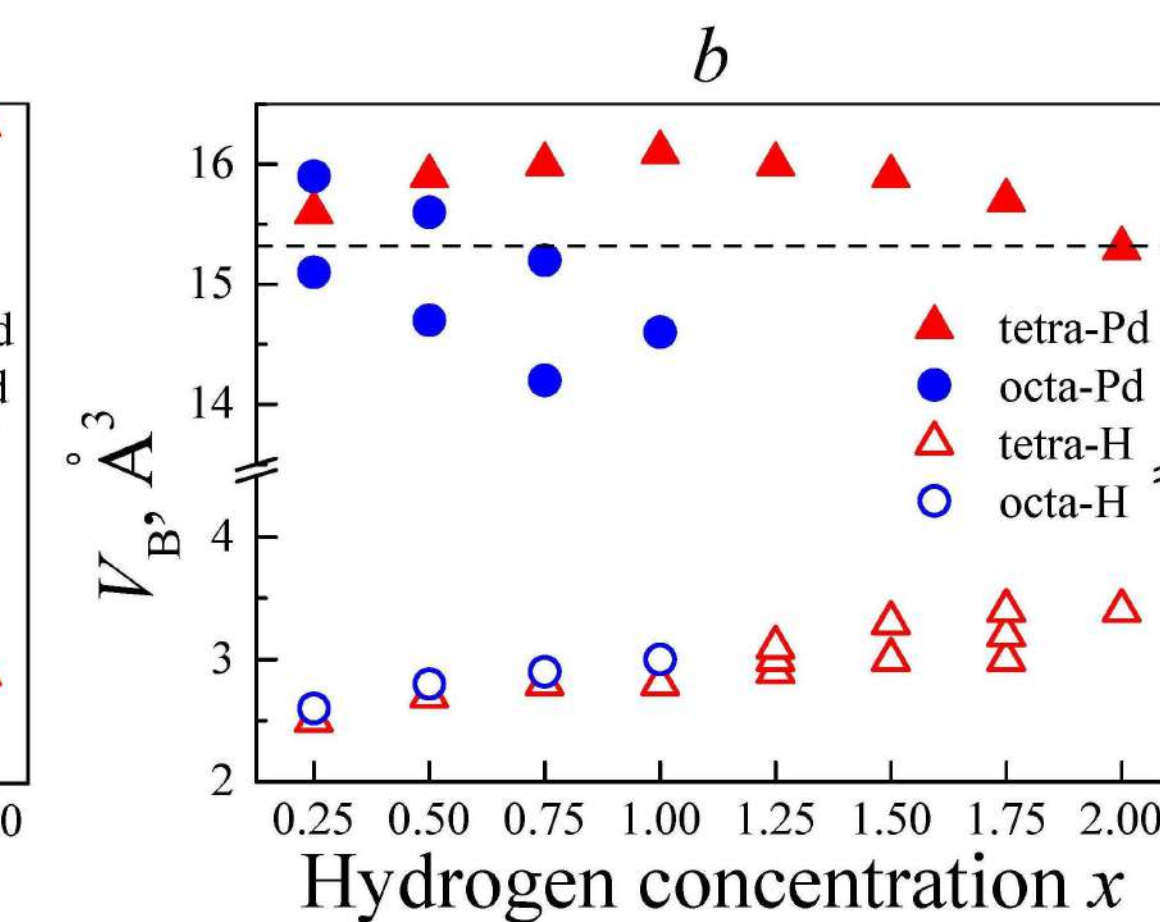


Энергия связи водорода, рассчитанная на один атом H, в зависимости от концентрации x в палладии.

Перенос заряда



Перенос заряда на атомах H и Pd и объем атомов по Бадеру в зависимости от концентрации x водорода в палладии. Пунктирная линия на панели (b) соответствует объему атомов чистого палладия.



Вывод

Выявлено, что энергия связи водорода с ростом его концентрации в палладии увеличивается и достигает максимума при $x \sim 0,75$, затем уменьшается. Установлено, что ПЭС с ростом концентрации водорода на уровне Ферми понижается в диапазонах x от 0 до 0,75 и от 1,0 до 2,0, что указывает на уменьшение плотности электронов проводимости системы PdH_x. При растворении водорода в палладии ниже дна валентной зоны Pd появляются отдельные энергетической щелью состояния, которые образуются в результате заполнения s -состояний водорода электронами s -, p - и d -зон атомов металла и формированием гибридных металл-водородных состояний. Ширина этих зон растет с концентрацией водорода нелинейно. В области энергий (6 – 10) эВ выше энергии Ферми в системе PdH_x ПЭС существенно больше, чем в чистом Pd. Наибольший вклад в эти состояния вносят s -состояния водорода, которые совместно с s -, p - и d -состояниями Pd обеспечивают связь водорода с палладием. Установлено, что растворение водорода в Pd сопровождается переносом заряда от атомов Pd к атомам H, в результате чего атомы металла становятся положительно заряженными, атомы водорода – отрицательно, причём этот перенос заряд растёт по мере насыщения палладия водородом. Выявлено, что перенос заряда в соединениях PdH_x, а, следовательно, и сила взаимодействия между водородом и палладием, сильно зависит от расположения атомов H как относительно атома Pd, так и относительно друг друга.

[1] A.C. Bento, F.C.G. Gandra, E.C. da Silva, H. Vargas, L.C.M. Miranda. Phys. Rev. B **45**, 5031 (1992).

[2] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985). 232 с.