

УДК 538.91; 54.165

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ
СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЙ-ВОДОРОД**

Е.Д. Северюхина

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eds9@tpu.ru

ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION OF SILVER-PALLADIUM-HYDROGEN SYSTEM

E.D. Severyuhina

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eds9@tpu.ru

***Abstract.** The investigation of palladium-silver alloy is of great interest because diffusion membranes for hydrogen purification are made of this material. In the present study we investigated the electron density distribution in palladium-silver-hydrogen system with hydrogen atoms in octahedral sites. It was found that in pure palladium electron charge is transferred from palladium to hydrogen. In palladium-silver-hydrogen system primarily electron charge is transferred from silver to hydrogen and in a less degree to palladium.*

Введение. На сегодняшний день актуальной является задача получения сверхчистого водорода с помощью мембран из палладиевых сплавов. Применение мембран из чистого палладия ограничивается рабочим температурным диапазоном ниже 300°С, давлением 2МПа, а также фазовыми превращениями, которые приводят к разрушению палладиевых мембран после нескольких циклов нагрева и охлаждения в атмосфере водорода. Для ликвидации таких последствий палладий сплавляют с металлами, водородопроницаемость которых выше, чем у палладия (например, с серебром) [1]. Для создания таких мембран необходимо знание об электронной и атомной структурах, физико-химических и металлических свойств сплава палладия с серебром в присутствии примеси водорода. Целью работы является изучение влияния концентрации водорода и серебра на распределение электронной плотности в системе палладий-серебро-водород.

Метод и детали расчета. В настоящей работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [2] с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE [3], реализованным в пакете программ ABINIT [4]. В работе была исследована атомная структура соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ при x и y равных 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1, Все рассмотренные системы имеют ГЦК структуру. Для релаксации систем использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов металла: палладия и/или серебра (рис. 1). В каждой системе водород размещался в октаэдрических междуузлиях, при этом были рассмотрены все возможные координации атома водорода в расчетной ячейке относительно атомов серебра и палладия. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы палладий-серебро-водород. Релаксация

считалась завершённой при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетке k -точек $10 \times 10 \times 10$ всей первой зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 816 эВ.

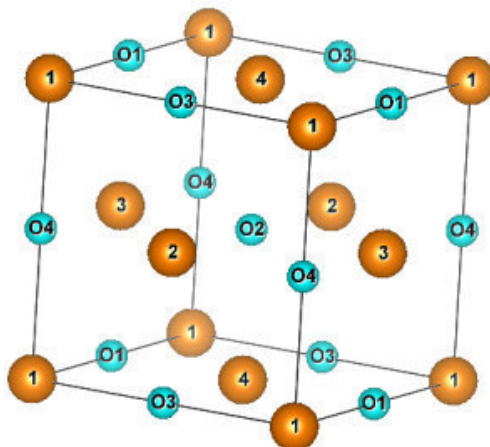


Рис. 1. Расчетная ячейка соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ с атомами водорода в октаэдрических междуузлиях. Оранжевые шарики – атомы металлов (Pd и/или Ag), голубые шарики – октаэдрические междуузлия

Результаты и обсуждение. В ходе работы были вычислены электронные плотности для каждого из соединений $Pd_xAg_{x-1}H_y$ и проведены расчёты переноса заряда по Бадеру для каждого из рассмотренных соединений (рис. 2). Установлено, что при увеличении концентрации водорода в палладии электронный заряд, переносимый от палладия к водороду, увеличивается, достигая максимального значения в соединении PdH ($\Delta q = -0,065e$), что почти в 1,5 раз больше, чем в соединении $PdH_{0,25}$ ($\Delta q = -0,043e$). В соединении $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$ преимущественно электронный заряд уходит от серебра к палладию и в большей степени к водороду, однако при концентрациях водорода $y = 0,75$ и $y = 1$ атомы палладия отдают свой электронный заряд водороду. Перенос заряда на серебре увеличивается в 2,2 раза. Аналогично происходит и в соединении $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, однако палладий заметно участвует в передаче электронного заряда только при одной из исследуемых концентраций водорода $y = 0,5$, отдавая $0,145e$, что меньше по сравнению с переносом заряда с атомов серебра. Далее при возрастании концентрации серебра до значения $x = 0,75$ палладий при всех значениях концентрации водорода только принимает электронный заряд, также как и водород, при этом перенос заряда на серебре увеличивается в 4 раза по сравнению со значением $y = 0$. В чистом серебре также как и в чистом палладий перенос заряда идет от атомов серебра к атомам водорода и с увеличением концентрации водорода величина этого переноса заряда растет.

В соединении $Pd_{1-x}Ag_x$ при увеличении концентрации серебра перенос заряда от атомов серебра к атомам палладия растет. Соединения $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,25}$, $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,5}$, $Pd_{1-x}Ag_xH_{0,75}$ обладают практически одинаковым видом графика переноса заряда: атомы серебра являются донорами электронов, оставаясь при всех значениях своей концентрации положительно заряженным в системе палладий-серебро-водород; атомы палладия и водорода преимущественно принимают электроны. С ростом концентрации серебра x в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ величина переноса заряда с атомов серебра уменьшается, величина переноса заряда к атомам палладия увеличивается.

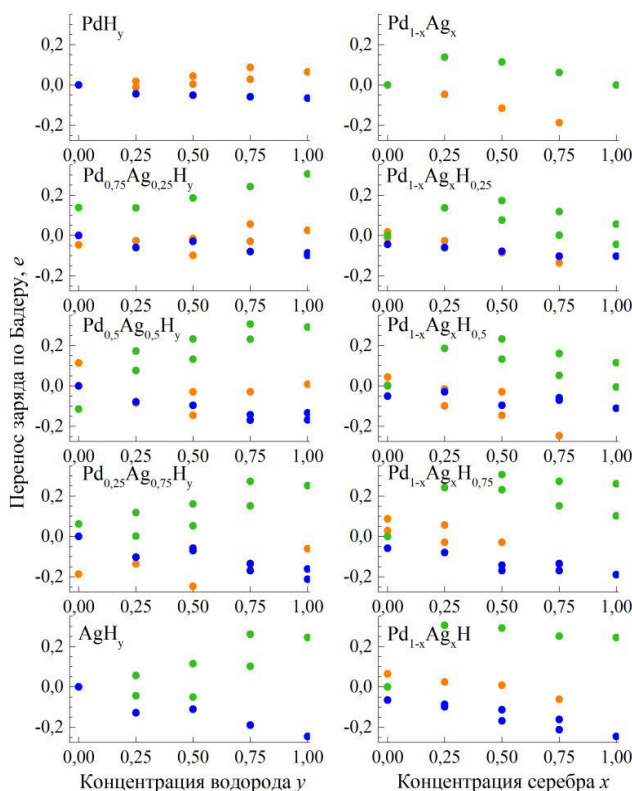


Рис. 2. Графики зависимости переноса заряда по Бадеру в соединении $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ от концентрации водорода y и серебра x . Зеленые кружочки – перенос заряда на атомах Ag, оранжевые – на атомах Pd, синие – на атомах H

Заключение. В результате проведенных исследований распределения плотности заряда в соединениях $Pd_{1-x}Ag_xH_y$ в зависимости от концентраций серебра x и водорода y было выявлено, что в чистом палладии с увеличением концентрации водорода электронный заряд переносится от палладия к водороду, достигая максимального значения в соединении PdH. В соединениях $Pd_{0,75}Ag_{0,25}H_y$, $Pd_{0,5}Ag_{0,5}H_y$ и $Pd_{0,25}Ag_{0,75}H_y$ электронный заряд преимущественно уходит от серебра к водороду и в заметно меньшей степени к палладию. В чистом серебре также как и в чистом палладий водород с увеличением концентрации принимает все больше электронного заряда от серебра. В соединении $Pd_{1-x}Ag_x$ при увеличении концентрации серебра палладий всё больше принимает электронный заряд от серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ke X., Kramer G. J. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium-silver alloys by density functional theory // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66., № 18. – P. 184304-1/11.
2. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., № 8. – P. 085117(1-10).
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865-3868.
4. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 26.02.2021)