

УДК 538.91:538.97

Роль электронных состояний в процессе распространения возмущений водородной подсистемы в системе палладий-водородИ.В. Богданов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ivb34@tpu.ru

Role of electronic states in the progress of propagation of excitations of the hydrogen subsystem in the palladium-hydrogen systemI.V. Bogdanov

Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ivb34@tpu.ru

Abstract. *An ab initio study of reaction of electronic hybridised metal-hydrogen states in the Pd-H system on the local impact modeled by shifting the hydrogen atom from the octahedral site was conducted. The forces and charge transfer on displaced and nearest atoms were calculated. It was shown that during the displacement of a H atom considerable redistribution of charge transfer appears on non-displaced H atoms which causes the excitation of hydrogen subsystem. Convergence of hydrogen and palladium atoms leads to an increase in the covalency of their bonding, which leads to a rearrangement of the $d_{x^2-y^2}$ states of palladium. In this case, the degree of s - $d_{x^2-y^2}$ -hybridisation between the palladium atom and the non-displaced hydrogen atoms decreases, resulting in a weakening of the bond between them. The change in bond strength leads to the appearance of forces on the non-displaced hydrogen atoms and the propagation of excitation within the hydrogen subsystem.*

Key words: *palladium, hydrogen, first-principle calculations, hydrogen subsystem.*

Введение

Одним из наиболее известных металлов, способных к поглощению водорода, является палладий. Перспективность его применения в качестве накопителя водорода пробуждает научный интерес к исследованию свойств системы Pd-H. В ходе работы [1] было выявлено, что при воздействии на наводороженную палладиевую пластинку сфокусированного электронного пучка атомарный водород выделяется не только из области облучения, но также с соседних областей и с обратной стороны образца. В исследовании [2] было показано, что при электрическом нагреве для образцов палладия температура пика выхода H на 205 °C ниже, чем при линейном тепловом нагреве. Приведённые экспериментальные данные могут свидетельствовать о существовании в системе Pd-H водородной подсистемы, внутри которой происходит перенос возбуждений между атомами водорода. Причина возбуждения водородной подсистемы, а также механизм его переноса могут быть изучены с помощью первопринципных методов расчёта электронной структуры системы Pd-H. Смещая атом водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия, вызванного взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль электронных гибридных металл-водородных состояний в процессах переноса возбуждений внутри водородной подсистемы. Таким образом, целью данной работы является первопринципное исследование поведения электронных гибридных металл-водородных состояний при отклонении одного из атомов водорода относительно равновесного положения в междоузлии в ГЦК решетке палладия.

Экспериментальная часть

Все расчеты в настоящей работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта, реализованного в программе ABINIT. Для описания обменно-корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердю, Бурке и Эрнцера. Расчетная ячейка представляла собой блок $2 \times 5 \times 1$ ГЦК ячеек палладия с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях одной из плоскостей (001) решетки. Эффект локального воздействия, вызванного взаимодействием атома водорода с электронами или электромагнитными полями, моделировался в виде смещения одного из атомов водорода H1 на рис. 1 из равновесной позиции. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k -точек $5 \times 2 \times 10$ всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн составила 820 эВ.

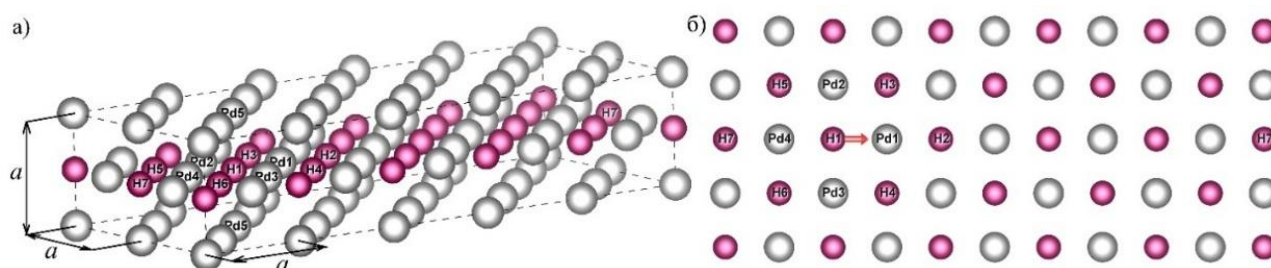


Рис. 1. Расчетная суперячейка системы $\text{Pd}_{40}\text{H}_{20}$ (а); плоскость (001) ГЦК решетки палладия с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях (б)

Результаты

Смещение атома Н производилось по направлению к ближайшему атому палладия. При смещении атома водорода H1 на соседних с ним атомах системы возникают силы (рис. 2 а), значения которых увеличиваются при увеличении смещения. На атоме H2 появляются силы, сопоставимые по значению с силами на атомах Pd, хотя H2 расположен дальше, чем атомы Pd2, Pd3 и Pd4 относительно смещенного водорода. Появление на атоме водорода H2 значительных сил сопровождается существенным изменением переноса заряда в окрестности данного атома (рис. 2 б). Таким образом, возбуждение водородной подсистемы при локальном воздействии проявляется в виде появления на несмещенных атомах водорода сил, сравнимых по значению с силами, возникающими на атомах палладия, расположенных в непосредственной близости по отношению к смещенному атому. Возбуждение водородной подсистемы является следствием перераспределения электронной плотности внутри системы Pd-H и, следовательно, изменения гибридизации металл-водородных состояний.

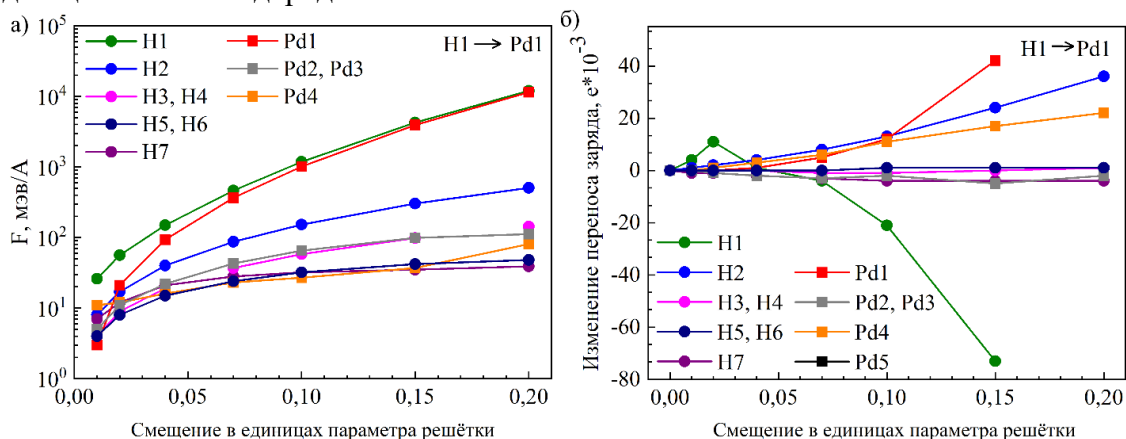


Рис. 2. Графики зависимости, (а) сил и (б) изменения переноса заряда на атомах системы Pd-H

Для выявления механизма переноса возбуждений внутри водородной подсистемы в системе Pd-H были рассчитаны плотности электронных состояний (ПЭС) для атомов H1, H2 и Pd1, а также проведен анализ заселённости кристаллических орбиталей гамильтониана (pCOHP) и индекса связи кристаллических орбиталей (COBI) для связей Pd1-H1 и Pd1-H2. Физический смысл интегрального значения COHP – прочность связи между парой атомов в то время, как интегральная величина COBI равна порядку этой связи. Выявлено, что связь водорода с палладием преимущественно осуществляется за счёт гибридизации s состояний H с $d_{x^2-y^2}$ состояниями Pd. При смещении атома водорода H1 происходит перераспределение $d_{x^2-y^2}$ состояний Pd1 и s состояний H1. В области энергий гибридизованных $d_{x^2-y^2}$ состояний Pd1 плотность s состояний атома H1 увеличивается, а атома H2 уменьшается. При этом наблюдается усиление гибридизации s состояний атома H2 с p_y и d_{z^2} состояниями атома Pd1 (орбиталь p_y ориентирована вдоль направления смещения атома H1). В ходе анализа интегральных показателей COBI и pCOHP (таблица 1) выявлено, что перераспределение ПЭС атомов Pd1, H1 и H2 приводит к увеличению ковалентности связи Pd1-H1 (о чем свидетельствует повышение значений ICOHP и ICOBI для нее в процессе смещения водорода H1), в результате чего происходит упрочнение этой связи. В то же время из-за ослабления s - $d_{x^2-y^2}$ гибридизации состояний ковалентность связи Pd1-H2 уменьшается, что ведёт к уменьшению ее прочности.

Таблица 1

Интегральные характеристики COBI и COHP связей Pd-H

Связь	Характеристика связи	Значение в отсутствие смещения	Относительное изменение при смещении H1 на 0,04а, %	Относительное изменение при смещении H1 на 0,1а, %
Pd1-H1	ICOBI	0,1382	42,14	54,64
	IpCOHP, эВ	1,079	44,48	127,8
Pd1-H2	ICOBI	0,1382	-1,953	-6,028
	IpCOHP, эВ	1,079	-0,7359	-4,198

Заключение

В работе в рамках теории функционала электронной плотности псевдопотенциальным методом для системы Pd-H были рассчитаны значения сил, действующие на атомы системы, и переноса заряда в зависимости от величины смещения одного из атомов водорода. Результаты расчётов свидетельствуют о существовании водородной подсистемы в системе Pd-H, возбуждение которой проявляется в виде появления на несмещённых атомах водорода значительных сил при осуществлении локального воздействия. Сближение пары атомов водорода и палладия приводит к увеличению ковалентности их связи, что приводит к перестройке $d_{x^2-y^2}$ состояний палладия. При этом степень s - $d_{x^2-y^2}$ -гибридизации между атомом палладия и несмещёнными атомами водорода уменьшается, в результате чего связь между ними ослабляется. Изменение прочности связей приводит к появлению на несмещённых атомах водорода сил и распространению возмущений внутри водородной подсистемы.

Список литературы

1. Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N. et al. Radiation-stimulated hydrogen transfer in metals and alloys // Journal of Engineering Thermophysics. – 2011. – Vol. 20, № 4. – P. 360–379.
2. Tyurin Yu.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N. et al. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, № 36. – P. 20223–20238.