

Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов

© Ю.М. Коротеев^{1,2}, О.В. Гимранова¹, И.П. Чернов¹

¹ Томский политехнический университет,
Томск, Россия

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: yury_koroteev@list.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 октября 2010 г.)

Для описания миграции водорода в решетке Pd исследована суперъячейка Pd₁₆H, в которой атом водорода перемещался между симметричными междоузлиями. В рамках приближения локальной плотности выполнены *ab initio* расчеты барьеров диффузии водорода в релаксированной и нерелаксированной решетке металла, а также рассчитан перенос заряда в процессе движения водорода. Сделан вывод о том, что миграция водорода в палладии происходит преимущественно по траектории: октаэдра–тетраэдра–октаэдра.

1. Введение

Исследование материалов, способных накапливать (растворять и хранить) водород, приобретает особенное значение в связи с развитием водородной экономики в поисках новых возобновляемых источников энергии. Однако присутствие водорода может значительно изменять механические и термодинамические свойства этих материалов, приводя в ряде случаев к нежелательным эффектам (охрупчивание, „распухание“, блистеринг, флекинг и т.п.). Некоторые из этих эффектов являются диффузионно-контролируемыми, поэтому изучение диффузии водорода в различных материалах представляется актуальным с точки зрения не только разработки методов загрузки и извлечения водорода из геттера, но и борьбы с нежелательными проявлениями присутствия водорода в материале.

Из всех металлов, поглощающих водород и его изотопы, палладий, пожалуй, самый известный. Если кристалл палладия поместить в атмосферу водорода при соответствующих температуре и давлении, молекулы водорода, попадая на поверхность металла, диссоциируют на составляющие их атомы. Хемосорбируясь на поверхности металла, эти атомы легко перескакивают из одного занимаемого ими междоузлия кристаллической решетки металла в другое вакантное междоузлие и таким образом диффундируют как вдоль поверхности металла, так и в его объеме. Высокая вероятность обнаружить соседнее междоузлие вакантным позволяет атомам водорода передвигаться через междоузлия кристаллической решетки металла на большие расстояния. В этом отношении атомы водорода, как, впрочем, и все другие междоузельные атомы, отличаются от собственных атомов решетки, которые обычно диффундируют по вакансионному механизму и могут совершить прыжок только в том случае (а это случается нечасто), если в их непосредственной близости имеется вакантный узел.

Как известно, палладий имеет две различные гидридные фазы, обозначаемые как α и β . α -фаза соответствует низкой концентрации атомов водорода в решетке

палладия (до 0.03) и представляет собой разбавленный раствор, а β -фаза отвечает высокой концентрации водорода (выше 0.60) и является гидридом PdH со структурой каменной соли (NaCl). В обеих фазах сохраняется гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка палладия. Поглощение водорода при комнатной температуре до концентраций 0.025–0.030 сопровождается увеличением постоянной решетки палладия от 3.891 до 3.894 Å. Дальнейшее поглощение водорода приводит к образованию β -фазы, постоянная решетки которой равна 4.026 Å. Такое скачкообразное изменение параметров характерно для фазовых переходов первого рода. Концентрация водорода, при которой происходит фазовый переход, составляет 0.60. Таким образом, в интервале концентраций от 0.03 до 0.60 в металле присутствуют обе гидридные фазы.

Итак, растворяясь в металле, водород занимает междоузельные положения и расширяет решетку. Кроме того, в окрестности внедренного атома происходит искажение решетки металла, т.е. так называемая релаксация. Таким образом, процесс растворения водорода может генерировать в кристалле поля упругих напряжений. Возможность генерирования таких полей в металле в процессе диффузии без какого-либо внешнего воздействия обсуждалась в [1,2]. Было показано, что в процессе внедрения и диффузии водорода по междоузлиям генерируются внутренние напряжения, и появляющаяся в результате этого деформация порождает силу, препятствующую диффузионному потоку. Кроме того, в работе [3] было установлено, что поля напряжений могут быть ответственны за силы, ограничивающие возможность достижения высоких концентраций водорода в массивных палладиевых образцах, а релаксация этих полей способствует увеличению поглощения водорода.

В литературе имеется большое число как экспериментальных, так и теоретических работ, посвященных изучению диффузии водорода в палладии [4–16]. Однако большинство теоретических работ выполнено с использованием моделей и методов полуэмпирического типа, использующих различные предположения о структуре

диффузионных барьеров и вводящих различное число подгоночных параметров, определяемых из сравнения полученных результатов с экспериментальными данными. К сожалению, не всегда сделанные предположения оказываются справедливыми, а для уточнения значений подгоночных параметров зачастую требуется проведение дополнительных экспериментов. В такой ситуации актуальным становится использование в исследованиях *ab initio* подхода, главным преимуществом которого является то, что он позволяет получать данные о местоположении атома водорода в решетке металла, диффузионных барьерах и коэффициентах диффузии без использования какой-либо априорной информации о системе.

Настоящая работа посвящена *ab initio* исследованиям диффузионных барьеров атома водорода в чистом бездефектном палладии, а также релаксации кристаллической решетки металла в окрестности атома водорода и ее влияния на диффузионные барьеры. Были проведены самосогласованные расчеты электронной структуры разбавленного раствора водорода в палладии (α -фазы). Оптимизирована атомная структура α -фазы палладия при концентрации водорода 0.0625, исследовано влияние релаксации решетки на величину и форму диффузионных барьеров. Рассмотрено изменение зарядового состояния атома водорода в процессе диффузии.

2. Метод и детали расчета

Известно, что миграция водорода может протекать как по активационному механизму (классическая диффузия), так и по безактивационному (квантовая диффузия). В настоящей работе рассматривается лишь классическая диффузия, в которой акт перескока атома водорода из одного междоузлия в другое происходит в результате поглощения порции энергии от какого-либо внешнего источника, например фононов. При постановке задачи настоящего исследования мы исходили из следующих представлений о механизме классической диффузии. Так как атом водорода много легче атома палладия, фононные частоты водорода лежат много выше частот палладия [17]. Поэтому можно ожидать, что для рассматриваемой системы с достаточно хорошей степенью точности выполняется адиабатическое приближение, т. е. перескок атома водорода из одного междоузлия в другое происходит в решетке неподвижных атомов матрицы. Как было отмечено выше, растворяясь в металле, водород не только расширяет его решетку, но и приводит к ее искажению в окрестности своего расположения. Находясь в определенном междоузлии решетки металла, атом водорода даже при нуле температур совершает колебательные движения (нулевые колебания). Поглотив дополнительно порцию энергии, он начинает колебаться с большей частотой и, если его энергия превышает барьер, разделяющий два соседних междоузлия, может совершить перескок в это соседнее междоузлие. После этого происходит релаксация атомов матрицы вокруг нового местоположения водорода, и соответственно изменяются координаты атомов матрицы вокруг прежнего

местоположения. Понятно, что эта релаксация может приводить к изменению потенциальных барьеров (далее диффузионных барьеров), разделяющих соседние междоузлия. Для получения количественной информации по этому вопросу необходимо провести расчеты диффузионных барьеров для нерелаксированной решетки и для релаксированной решетки, положение атомов в которой оставалось „замороженным“ во время диффузионного перехода.

Однако данная модель будет неполна, если не рассмотреть влияние релаксации решетки в седловой точке на величину диффузионного барьера. Действительно, перескакивая из одного междоузлия в другое, атом водорода может на определенное время (достаточное для релаксации решетки металла) задержаться в седловой точке. Таким образом, для полноты картины необходимо выполнить расчеты релаксации окружения для водорода, находящегося в седловой точке, и оценить ее влияние на высоту потенциального барьера.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [18,19] реализованы в пакете программ FLEUR [20] и проведены самосогласованные расчеты полной энергии системы Pd-H. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме, предложенной Пердю и Вангом (PW91) [21]. Радиусы maffin-tin (MT) сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1.9 и 0.7 а.е. соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться не только в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях ГЦК-решетки Pd, но и в областях кристалла, соответствующих перевальным точкам, где расстояние между атомами палладия минимально.

В разложении волновой функции внутри MT-сфер по сферическим гармоникам учитывались члены вплоть до $l = 8$ для Pd и до $l = 4$ для H. Для достижения необходимой точности при расчете полной энергии параметр обрезания плосковолнового базиса k_{\max} был выбран равным 4.2 а.е.^{-1} , что соответствовало более 142 базисным функциям (присоединенным плоским волнам) на атом. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в восьми \mathbf{k} -точках неприводимой части зоны Бриллюэна. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше $10^{-4} \text{ (el/Bohr}^3)$, что соответствовало сходимости полной энергии не хуже 0.02 meV.

На рис. 1 показана использованная в расчетах элементарная ячейка, содержащая 16 атомов Pd (темные кружки) и один атом водорода (светлые кружки показывают различные его положения в кристаллической решетке). На отрезке, соединяющем два соседних междоузлия, выбиралась равномерная сетка точек, по которым и происходило перемещение атома водорода. Для положения атома водорода в каждой из этих точек рассчитывалась полная энергия системы.

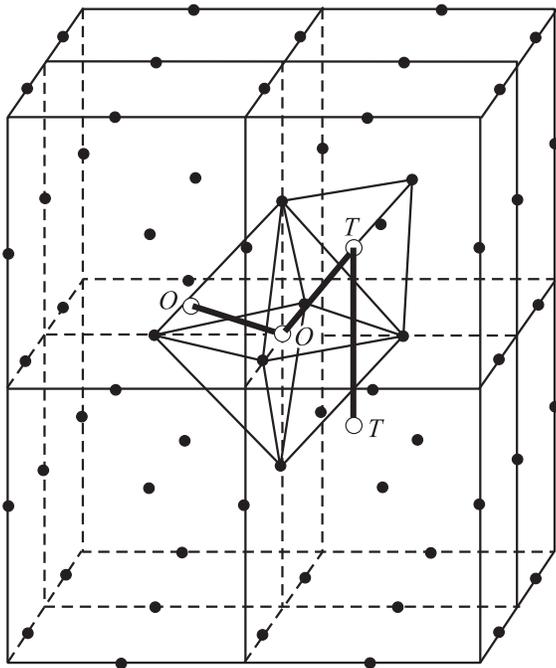


Рис. 1. Используемая в расчетах элементарная ячейка, содержащая 16 атомов Pd (темные кружки) и один атом водорода (светлые кружки — положения в различных междоузлиях). Литерами *O* и *T* отмечены октаэдрическое и тетраэдрическое междоузлия соответственно. Жирными линиями показаны направления, вдоль которых производилось смещение атома водорода из одного междоузлия в другое.

В работе также было исследовано влияние релаксации решетки палладия, обусловленной внедрением водорода, на высоту и форму диффузионных барьеров. Для этого диффузионные барьеры рассчитывались для двух вариантов расположения атомов палладия в решетке. В первом варианте атомы Pd находились в узлах идеальной ГЦК-решетки, в которой и перемещался атом водорода (нерелаксированный случай). Во втором — положения атомов Pd были сдвинуты из узлов идеальной ГЦК-решетки согласно действующим на них силам, обусловленным внедрением водорода (релаксированный случай). В процессе миграции водорода атомы палладия были зафиксированы. Кроме того, был проведен расчет релаксации решетки палладия вокруг атома водорода, находящегося в седловой точке.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Релаксация решетки и диффузионные барьеры. Оптимизация постоянной решетки системы Pd₁₆H дала следующие значения для октаэдрической и тетраэдрической координации атома водорода: 3.955 и 3.995 Å соответственно. Различие этих значений (~ 1%) свидетельствует о том, что в процессе миграции, когда атомы водорода будут занимать оба типа междоузлий, возникают упругие напряжения решетки металла.

Расчеты полной энергии показали, что при рассматриваемой концентрации водорода (0.0625) октаэдрическое междоузлие является энергетически более выгодным для адсорбции, чем тетраэдрическое, что согласуется с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными [9–11]. Отметим, что значение полной энергии, отвечающее октаэдрической координации атома водорода, было взято за точку отсчета диффузионных барьеров. Рассчитанная энергия растворения атома водорода в октаэдрическом междоузлии составила 3.42 eV, что хорошо согласуется с результатами других авторов [13].

Расчеты релаксации решетки металла вокруг внедренного в междоузлие водорода показали, что атомы палладия сдвигаются радиально в сторону от атомов водорода. Сдвиг атомов первой координационной сферы для октаэдрической координации водорода составил ~ 1.1%, второй координационной сферы ~ 0.8%, третьей координационной сферы ~ 0.5% постоянной решетки. Видно, что релаксация относительно медленно затухает с удалением от внедренного атома водорода. Это свидетельствует о появлении в решетке металла упругих далекодействующих напряжений при растворении водорода.

На рис. 2 приведены барьеры диффузии водорода в палладии вдоль линий, соединяющих различные междоузлия решетки металла, рассчитанные как без учета, так и с учетом релаксации. Видно, что барьеры между

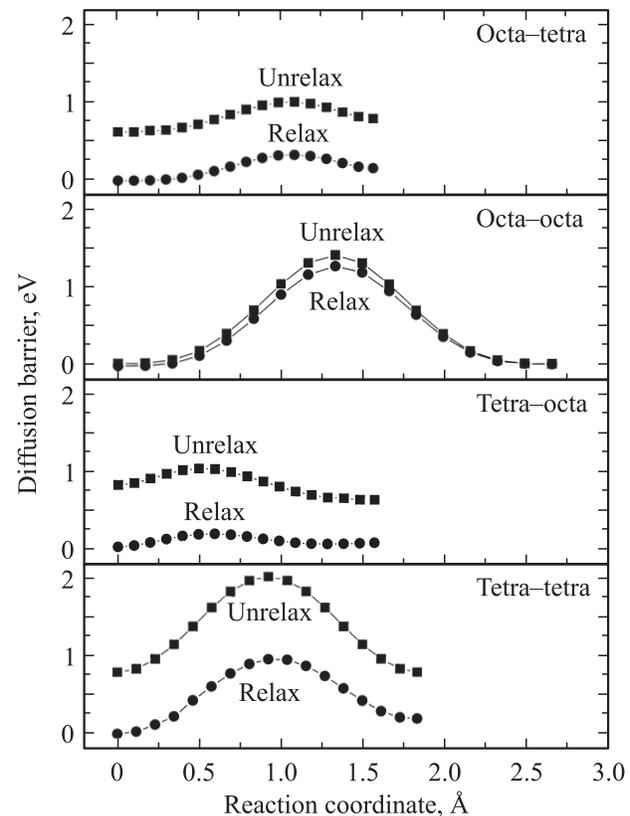


Рис. 2. Барьеры диффузии водорода в системе Pd₁₆H.

Барьеры диффузии для атомов водорода в решетке палладия

Тип решетки	Высота барьера, eV			
	Тetra–tetra	Tetra–octa	Octa–octa	Octa–tetra
Нерелаксированная	1.238	0.213	1.402	0.394
Релаксированная	0.965	0.172	1.289	0.338
Релаксированная в седловой точке	0.435	0.119	0.689	0.238

одинаковыми междуузлиями (окта–окта и тетра–тетра), рассчитанные без учета релаксации решетки, имеют симметричную форму. Учет релаксации решетки понижает барьеры миграции и делает их асимметричными для одинаковых междуузлий. Наименьшее влияние релаксации решетки оказывает на диффузионный барьер между соседними октаэдрическими междуузлиями. Наибольшее влияние релаксации испытывает барьер между тетра- и октапорамми. В нерелаксированной решетке октаэдрическое междуузлие энергетически более выгодно для атома водорода по сравнению с тетраэдрическим (рис. 2). Релаксация решетки металла вокруг атома водорода, находящегося в тетраэдрическом междуузлии, делает это междуузлие энергетически более выгодным для водорода, чем близлежащее нерелаксированное октаэдрическое. Кроме того, отметим, что в релаксированном случае минимум полной энергии смещается из собственно октаэдрического междуузлия по направлению к тетраэдрическому междуузлию.

В таблице приведены численные значения барьеров диффузии системы Pd_{16}H для всех возможных траекторий миграции водорода, рассчитанные как без учета, так и с учетом релаксации решетки металла. Кроме того, в таблице приведены результаты расчета барьеров диффузии с учетом релаксации решетки палладия вокруг атома водорода, находящегося в седловой точке. Из таблицы видно, что релаксация решетки значительно изменяет высоту барьеров диффузии, однако качественно не изменяет отношения высоты барьеров друг к другу. Другими словами, распределение барьеров по высоте не изменяется с учетом релаксации. Во всех трех рассмотренных случаях наименьшие барьеры диффузии находятся между октаэдрическими и тетраэдрическими междуузлиями. При этом при переходе из тетра- в октаэдрическое междуузлие барьер меньше, чем в обратном направлении. Это связано с тем, что октаэдрическое междуузлие энергетически более выгодно для размещения водорода, чем тетраэдрическое. Наибольшие барьеры диффузии соответствуют перескокам атома водорода из тетраэдрического в тетраэдрическое и из октаэдрического в октаэдрическое междуузлия. При этом в первом случае барьер значительно ниже, чем во втором. И это снова обусловлено тем, что октаэдрическое междуузлие энергетически более выгодно, чем тетраэдрическое. Следует отметить, что наименьшее влияние релаксации оказывает на барьер между октаэдрическим

и тетраэдрическим междуузлиями, а наибольшее — на барьер между одинаковыми междуузлиями. Из приведенных в таблице данных видно, что влияние релаксации решетки металла наиболее заметно проявляется в тетраэдрическом междуузлии. Это объясняется тем, что тетраэдрические междуузлия имеют меньший объем и расположены ближе друг к другу, чем октаэдрические. Таким образом, можно сделать вывод, что миграция водорода при низких концентрациях в палладии будет проходить из октаэдрического междуузлия в тетраэдрическое и опять в октаэдрическое.

3.2. Зарядовое состояние атома водорода. На рис. 3 представлена зависимость зарядового состояния атома водорода от его положения в объеме кри-

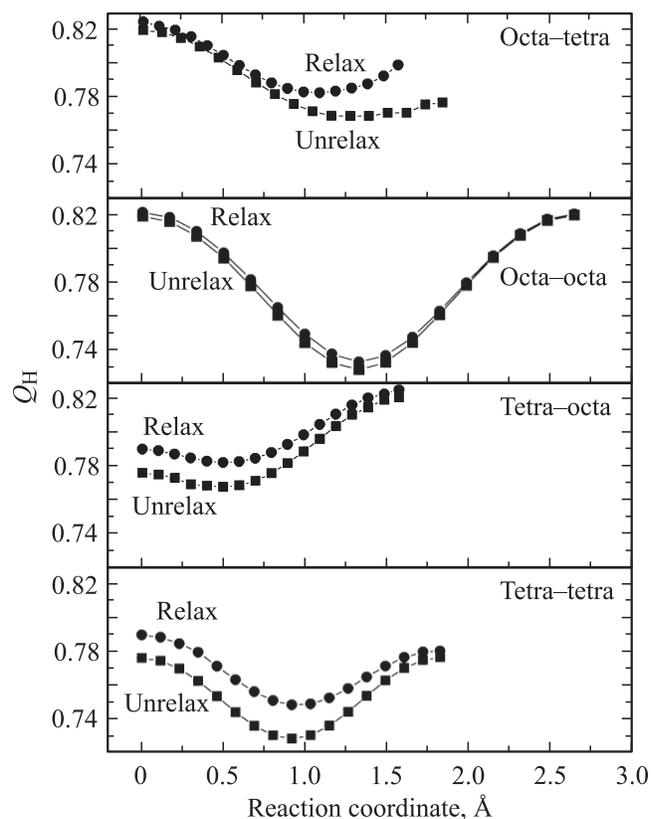


Рис. 3. Изменение зарядового состояния атома водорода Q_H (в единицах заряда протона) в системе Pd_{16}H (α -фаза) при его миграции вдоль линий, соединяющих различные междуузлия решетки металла.

сталла в процессе миграции. Под зарядовым состоянием атома водорода мы понимаем величину, рассчитанную по формуле

$$Q_H = Q_p + Q_e^{MT},$$

где Q_p — заряд протона (равен 1), а Q_e^{MT} — заряд валентных электронов, находящихся в МТ-сфере водорода. Располагаясь в октаэдрическом междуузлии, атом водорода отдает в решетку металла 82% своей электронной плотности, а в тетраэдрическом — 78%, что является отражением того факта, что в октапоре водород сильнее связан с палладием, чем в тетрапоре. Кроме того, на основе приведенных данных можно утверждать, что в палладии атом водорода находится в сильно ионизированном состоянии. Как следует из рис. 3, водород, выходя из симметричных междуузлий решетки Pd, „возвращает“ себе часть переданного им металлу электронного заряда. Таким образом, переходя из междуузлия в междуузлие, атом водорода периодически меняет свое зарядовое состояние. Скорее всего, это обусловлено тем, что, переходя из междуузлия в междуузлие, водород попадает в области перевальных точек, где расстояния между атомами палладия минимальны, а следовательно, валентная электронная плотность выше, чем в симметричных междуузлиях. Эта валентная плотность и попадает в МТ-сферы водорода. Учет релаксации решетки палладия вокруг атома водорода, находящегося в седловой точке, не оказал заметного влияния на зарядовое состояние диффузанта.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведены *ab initio* расчеты полной энергии системы Pd₁₆H при различных положениях атома водорода в решетке металла. Были рассчитаны барьеры диффузии в релаксированной и нерелаксированной решетке палладия для всех возможных направлений диффузии атомов водорода. Сделан вывод о преимущественной миграции водорода по траектории: октапора–тетрапора–октапора и т.д. Релаксация решетки металла заметно изменяет высоту диффузионных барьеров, уменьшая их. Продемонстрировано, что атом водорода находится в Pd в сильно ионизированном состоянии. В процессе миграции по решетке он изменяет свое зарядовое состояние, становясь в перевальных точках более электронейтральным.

Список литературы

- [1] F.A. Lewis, J.P. Magennis, S.G. McKee, P.J.M. Ssebuwufu. Nature (London) **306**, 673 (1983).
- [2] F.A. Lewis, B. Baranovski, K. Kandasamy. J. Less-Common Met. **134**, L 27 (1987).
- [3] A. De Nino, V. Violante, A La Barbera. Phys. Rev. B **56**, 2417 (1997).
- [4] E.F. Seymour, R.M. Cotts, W.D. Williams. Phys. Rev. Lett. **35**, 165 (1975).

- [5] T. Gorham-Bergeron. Phys. Rev. Lett. **37**, 146 (1976).
- [6] K. Sköld. Topics in Appl. Phys. **28**, 267 (1978).
- [7] Y. Li, G. Wahnström. Phys. Rev. Lett. **68**, 3444 (1992).
- [8] Y. Li, G. Wahnström. Phys. Rev. B **46**, 14 526 (1992).
- [9] Byung-Sub Kang, Ki-Soo Sohn. Physica B **205**, 163 (1995).
- [10] Byung-Sub Kang, Ki-Soo Sohn. Physica B **217**, 160 (1996).
- [11] H. Wopf. Physica T **94**, 43 (2001).
- [12] R. Pietrzak, R. Szatanik. Physica B **315**, 215 (2002).
- [13] P. Kamakoti, D.S. Sholl. Phys. Rev. B **71**, 014 301 (2005).
- [14] D.S. Sholl. J. Alloys. Comp. **446–447**, 462 (2007).
- [15] Ю.А. Кашлев. ТМФ **145**, 256 (2005).
- [16] W. Kley, W. Drexel, A. Murani, D. Tocchetti, I. Sosnovska, D.K. Ross. In: Proc. of the Conf. on neutron scattering. Gatlinburg, Tennessee (1976). V. 1. P. 558.
- [17] L.E. Sansores, J. Tagüeña-Martínez. Lecture Notes Phys. **142**, 145 (1981).
- [18] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [19] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [20] <http://www.flapw.de>.
- [21] Y. Wang, J.P. Perdew. Phys. Rev. B **44**, 13 298 (1991).