

УДК 539.182+539.211

©1995

РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

Л.Э.Барьюдин

НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета
(Поступила в Редакцию 31 мая 1994 г.
В окончательной редакции 9 ноября 1994 г.)

Псевдопотенциал электронов проводимости металла, введенный ранее для описания хемосорбции, применен в настоящей работе к задаче о растворении водорода в металлах. В рамках предложенного формализма энергия внедрения атома водорода совпадает по абсолютной величине с обменно-корреляционной частью работы выхода металла. Теория правильно предсказывает эндотермический характер растворения водорода в *sp*-металлах и экзотермический — в палладии. Хотя использование модели желе для Pd проблематично, при растворении H в Pd и водород, и металл в большой степени сохраняют свой невозмущенный вид, что и является основным критерием применимости развитого в работе подхода. Отмеченный ранее рядом авторов факт исчезновения связанного состояния на протоне для Металлов с высокой электронной плотностью ($r_s < 2$) получает естественное объяснение.

Расчет кристалла, содержащего дефект, значительно упрощается, если устранить из рассмотрения электроны проводимости, учтя их влияние на валентные электроны примеси при помощи некоторого эффективного потенциала. В [1] был предложен простой двухпараметрический потенциал для поверхности металла в модели однородного фона (модель желе)

$$\hat{V}_{\text{met}}(z) = -V_0\theta(z_0 - z), \quad (1)$$

где

$$\theta(z) = \begin{cases} 1, & z > 0, \\ 0, & z \leq 0. \end{cases}$$

$\theta(z)$ — функция Хевисайда, плоскость $z = 0$ совпадает с границей однородного фона, ось z направлена в вакуум. Было принято, что высота ступеньки $V_0 = \phi$ (работе выхода металла), расстояние от границы положительного фона до плоскости скачка потенциала z_0 — координате центра тяжести заряда, наведенного слабым внешним полем. Потенциал (1) позволяет получать довольно точные значения теплоты адсорбции и равновесного расстояния для хемосорбции одновалентных атомов на поверхности металла (см. [1], [2]). В настоящей работе потенциал (1) используется для расчета энергии внедрения водорода в

металлическую матрицу. Внедренный (абсорбированный) атом представляет значительно более трудную проблему, чем атом адсорбированный. Дело в том, что при адсорбции экспериментально измеряется величина

$$\Delta E_a = E_{\text{Me}+\text{H}} - E_{\text{MeH}}, \quad (2)$$

называемая теплотой хемосорбции, причем $\Delta E \sim 2-3 \text{ eV}$. Поскольку энергии в правой части (2) составляют 13–15 eV, то ошибка в 1% при вычислении полной энергии системы приводит только к $\sim 5\%$ погрешности для ΔE_a .

При абсорбции (внедрении) экспериментально измеряется энтальпия растворения

$$\Delta H = E_{\text{MeH}} - E_{\text{Me}+\text{H}} + \frac{1}{2}(E_{\text{H}_2}). \quad (3)$$

Последний член в (3) есть энергия связи молекулы водорода в пересчете на один электрон; она составляет приблизительно 2.24 eV [3]. Значение ΔH для большинства металлов близко к нулю (десятые доли eV). Поэтому небольшая ошибка в вычислении энергии может привести даже к неверному знаку ΔH .

Протон, внедренный в металл, рассматривался ранее с помощью метода функционала плотности (МФП) и модели желе [4,5], а также в кластерном подходе (см., например, [6]). Энтальпии растворения водорода в алюминии и магнии, которые получаются в расчете по МФП с полным самосогласованием [7], близки к измеренным экспериментально (см. ссылки в [4]). Однако в случае отказа от модели желе выполнение самосогласования для многоэлектронной системы чрезвычайно затрудняется из-за понижения симметрии последней. Кластерные же методы, как правило, мало пригодны для прямого вычисления энергии внедрения, исчезающе малой по сравнению с полной энергией кластера ($\sim 10^6 \text{ Ry}$).

В то же время даже простейший псевдопотенциал вида (1) уже представляет собой выход за рамки модели желе, так как его основной параметр ϕ равен экспериментально измеренной работе выхода данного металла и не совпадает с работой выхода для электронного газа в однородном фоне с соответствующим радиусом Вигнера–Зейтца r_s [8].

Главная же цель предлагаемой работы состоит в дальнейшем обосновании возможности описания влияния электронов проводимости металла на валентные электроны примеси посредством эффективного потенциала.

1. Псевдопотенциал чистого металла

Пространственные одноэлектронные орбитали чистого металла, содержащего N электронов, есть собственные функции некоторого одночастичного оператора \hat{F}

$$\hat{F}\psi_j = \varepsilon_j\psi_j. \quad (4)$$

В зависимости от типа одноэлектронного приближения \hat{F} может быть оператором Фока или Кона–Шэма. Орбитали ψ_j будем называть ка-

ноническими. $N/2$ из них дважды заполнены (назовем их остовными), остальные — вакантные. В некоторых случаях, однако, удобнее пользоваться орбиталями φ_j , которые представляют собой линейные комбинации канонических орбиталей и удовлетворяют уравнениям Адамса-Гильберта (см., например, [9])

$$(\hat{F} + \hat{\rho}\hat{A}\hat{\rho})\varphi_j = \lambda_j\varphi_j, \quad (5)$$

где \hat{A} — некоторый самосопряженный оператор, а $\hat{\rho}$ — оператор плотности, представляющий собой проектор на подпространство, натянутое на заполненные орбитали (остовное подпространство).

$$\hat{\rho} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} |\psi_j\rangle\langle\psi_j|.$$

Можно показать, что собственные значения (4) и (5), отвечающие заполненным состояниям, различаются, а соответствующие вакантным — совпадают. Надлежащим выбором \hat{A} можно добиться совпадения наименьшего собственного значения (5) с энергией первой вакантной орбитали в (4). Отметим, что указанным условием оператор \hat{A} определяется неоднозначно.

Пусть теперь к исходной системе добавляется один электрон. Если предположить, что остовное подпространство не изменится (приближение замороженного остова), то энергия добавочного электрона совпадет с наименьшим собственным значением уравнения (5), которое после перегруппировки входящих в него членов можно записать в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}_{ps} \right\} \varphi = \lambda\varphi, \quad (6)$$

где $\hat{V}_{ps} = \frac{1}{2}\Delta + \hat{F} + \hat{\rho}\hat{A}\hat{\rho}$ — так называемый оператор псевдопотенциала, φ — псевдовалентная волновая функция, а уравнение (6) соответственно псевдоволновое уравнение. В общем случае φ представляет собой линейную комбинацию истинной валентной орбитали и орбиталей остова.

Практически псевдопотенциал \hat{V}_{ps} можно построить двумя способами. Первый заключается в явном выборе какого-либо эрмитовского оператора \hat{A} , причем можно воспользоваться указанной выше неоднозначностью этого выбора для улучшения согласия результатов расчета с экспериментом. По такому принципу построены хорошо известные псевдопотенциалы Фудзинаги [10] и Филлипса-Клеймана [11].

Альтернативным является метод эмпирического модельного псевдопотенциала, восходящий к работам [12,13]. В этом методе, используя физические соображения, берут оператор \hat{V}_{ps} в некотором простом аналитическом виде с параметрами. Последние подбирают так, чтобы правильно воспроизводились некоторые экспериментально измеряемые величины, например потенциал ионизации системы. Таким образом, потенциал (1), предложенный в работе [1] для поверхности металла в модели желе, есть эмпирический модельный псевдопотенциал.

Он правильно воспроизводит потенциал ионизации металла и отклик на слабое внешнее поле.

Итак, утверждается, что при внедрении одновалентной точечной примеси влияние электронов проводимости на валентный электрон сводится к действию псевдопотенциала (1). Это значит, что набор неканонических одноэлектронных орбиталей системы металл + примесь состоит из $N/2$ дважды заполненных орбиталей ψ_j и одной однократно заполненной орбитали φ , локализованной на примеси. Другими словами, в этом приближении полная волновая функция металла с примесью в состоянии с нулевой проекцией полного спина есть

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N+1}) = (1/2)^{-1/2} \{ \Phi_{\uparrow} + \Phi_{\downarrow} \},$$

где

$$\Phi_{\uparrow} = (1/N!)^{-1/2} \det \{ \alpha\psi_1, \dots, \alpha\psi_{N/2}, \beta\psi_1, \dots, \beta\psi_{N/2}, \alpha\varphi \},$$

$$\Phi_{\downarrow} = (1/N!)^{-1/2} \det \{ \alpha\psi_1, \dots, \alpha\psi_{N/2}, \beta\psi_1, \dots, \beta\psi_{N/2}, \beta\varphi \}$$

— детерминанты Слэтера, отличающиеся спиновым множителем при φ . Легко показать, что

$$\langle \Phi_{\uparrow} | \hat{H} | \Phi_{\downarrow} \rangle = 0$$

для любого бесспинового одно- или двухчастичного оператора \hat{H} . Поэтому формулы (4)–(6), полученные в однотерминантном приближении, верны и для двухдетерминантной функции Ψ . Особо подчеркнем, что и ψ_j , и φ являются приближенными неканоническими орбиталями металла с примесью. Приближенные канонические орбитали этой системы получаются как линейные комбинации ψ_j и φ .

Приближение замороженного остова разумно, если локализованный на примеси валентный электрон практически полностью экранирует ее от электронного газа металла. Такая ситуация имеет место при хемосорбции щелочных атомов и водорода, что подтверждают работы [1,2]. В самом деле, адатом находится вне металла, где электронная плотность мала, а локальное дно зоны расположено выше энергии валентного электрона. Другое дело — внедрение в металлическую матрицу. Здесь можно ожидать разумных результатов при использовании примитивного псевдопотенциала (1) лишь для атома с наиболее сильно связанным валентным электроном, т.е. для водорода, да и то если он внедряется в металл с не слишком высокой электронной плотностью.

2. Расчеты и обсуждение

а) *Энтальпия растворения.* Из вида псевдопотенциала (1) следует, что псевдовалентная функция, локализованная на протоне, находящемся глубоко внутри металла ($z \rightarrow -\infty$), совпадает с $1s$ -орбиталью изолированного атома водорода

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \quad (7)$$

Металл	$\Delta H, \text{eV}$			$ \Delta H^T - \Delta H^0 $
	Настоящая работа	Др. работы		
		Теория	Эксперимент	
Li	0.04	-	-	-
Na	0.04	-	-	-
K	0.25	-	~ 0.0 [15]	~ 0.4
Rb	0.13	-	-	-
Al	1.85	0.66 [4]	0.64 (см. ссылки в [4])	~ 8
Mg	0.88	0.25 [4]	0.25 (см. ссылки в [4])	4
Cu	1.19	-	0.57 [16], 1.65 [14]	3-5
Ag	0.23	-	0.60 [16]	2
Pd	-0.08	-	-0.10 [16]	~ 0

Примечание. т — теория, э — эксперимент. Данные по μ^{xc} и $\frac{1}{2}E_{\text{H}_2}$ заимствованы из работ [8] и [3].

а электронная энергия сдвигается вниз на ϕ . С другой стороны, сам протон при внедрении в металл испытывает выталкивание, равное потенциалу двойного слоя D . Таким образом, энергия внедрения атома водорода равна

$$\Delta E = -(\phi - D) = -\mu^{\text{xc}}, \quad (8)$$

где символом μ^{xc} обозначена обменно-корреляционная часть работы выхода. Значения μ^{xc} , найденные из зонных расчетов Моручи и Вильямсом, можно получить из табл. 3 работы [8].

В таблице приведены значения энтальпии растворения $\Delta H = \Delta E + 2.24 \text{eV} = -\mu^{\text{xc}} + 2.24 \text{eV}$ для ряда металлов, а также соответствующие экспериментальные значения. К сожалению, практически отсутствуют данные об энтальпии растворения одиночных атомов водорода в щелочных металлах. Это объясняется техническими проблемами, связанными с легкоплавкостью последних. Значение ΔH для калия относится к жидкому металлу. Содержащиеся в ряде справочников удельные теплоты образования гидридов не подходят для нашего случая. Об этом можно судить на примере магния. Образование MgH идет с выделением тепла ($\Delta H = -0.39 \text{eV/атом}$ [15]), в то время как при растворении отдельных атомов H в Mg тепло поглощается ($\Delta H = 0.25 \text{eV/атом}$). Дело в том, что при образовании гидрида происходят существенные изменения всего кристалла. Взаимодействие растворенного водорода с металлом в этом случае не сводится к простой сумме парных взаимодействий атом водорода-металл.

В целом, можно сказать, что теория правильно предсказывает эндотермический характер растворения водорода в *zр*-металлах с невысокой электронной плотностью. Третья колонка таблицы содержит отношение погрешности вычисления ΔH к энергии электрона в молекуле водорода (15.84eV), характерной величине данной задачи. Видно, что относительная ошибка не превышает 8%.

Согласно таблице, растворение водорода в палладии — реакция экзотермическая. Прекрасное совпадение теории с экспериментом вполне объяснимо, если взглянуть на карты электронной плотности PdH, полученные в [17] в результате самосогласованного расчета зонной структуры гидрида палладия. Карты показывают, что атом водорода в PdH деформируется очень мало. Протон оказывается экранированным примерно одним электроном уже на расстоянии 2 а.е., т.е. там, где соприкасаются МТ-сферы H и Pd.

б) *Электронная плотность на протоне.* Заметим (см. выше), что $\varphi_0(\mathbf{r})$ (7) — это псевдовалентная функция. Настоящая функция получается ортогонализацией φ_0 ко всем остовным орбиталям ψ_j . Поэтому настоящая электронная плотность металла с внедренным водородом отличается от суммы плотности электронного газа и плотности изолированного атома водорода. Орбитали чистого металла в модели желе — плоские волны

$$\psi_j(\mathbf{r}) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\}.$$

Тогда нормированная неканоническая орбиталь примет вид

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\varphi_0(\mathbf{r}) - \int_{k < k_F} c(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})d\mathbf{k}}{\left\{1 - \int_{k < k_F} |c(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k}\right\}^{1/2}}, \quad (9)$$

где k_F — импульс Ферми,

$$c(\mathbf{k}) \equiv \int \varphi_0(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{(1+k^2)^2}.$$

Полная плотность на протоне равна

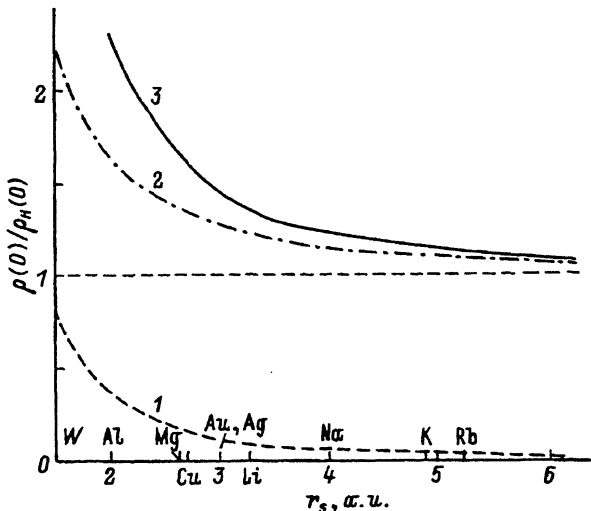
$$\rho(0) = \rho_0 + |\varphi(0)|^2 = \rho_0 + \frac{1}{\pi} \frac{\left\{1 - \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \int_{k < k_F} c(\mathbf{k})d\mathbf{k}\right\}^2}{1 - \int_{k < k_F} |c(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k}}, \quad (10)$$

где $\rho_0 = k_F^3/3\pi^2$ — плотность однородного фона, а входящие в (10) интегралы вычисляются аналитически,

$$\int_{k < k_F} |c(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} = \frac{2}{\pi} \left\{ -\frac{8k_F}{3(1+k_F^2)^3} + \frac{2k_F}{3(1+k_F^2)^2} + \frac{k_F}{1+k_F^2} + \arctg k_F \right\},$$

$$\frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \int_{k < k_F} c(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{2}{\pi} \left\{ -\frac{k_F}{1+k_F^2} + \arctg k_F \right\}.$$

На рисунке приведен график зависимости отношения $\rho(0)$ к плотности на протоне в изолированном атоме водорода $\rho_H(0) = 1/\pi$ от радиуса Вигнера–Зейтца r_s (линия 3). Там же изображена эта величина в



Отношение между электронными плотностями на протоне во внедренном и изолированном атомах водорода.

- 1 — линейное приближение,
2 — самосогласованный расчет;
3 — настоящая работа.

линейном приближении (линия 1) и в нелинейном расчете с полным самосогласованием (линия 2). Данные взяты из работы [5].

Поскольку в предложенной модели экранирование протона в металле полностью производит валентный электрон водорода, всплеск плотности на протоне получается бóльшим, нежели в самосогласованном расчете, где учитываются также и рассеянные волны [4,5,7]. Совпадение с самосогласованным расчетом улучшается с ростом r_s , как и следовало ожидать.

с) *Связанное состояние на протоне.* Предыдущими авторами было установлено, что при не слишком больших электронных плотностях металла на протоне имеется связанное состояние. По одним источникам оно расположено в непосредственной близости от дна зоны [7], по другим — гораздо ниже [6], но во всяком случае расстояние от него до уровня Ферми меньше I — потенциала ионизации водорода. При $r_s \sim 2$ связанное состояние исчезает. С использованием модельного псевдопотенциала (1) этот результат получается тривиально. В самом деле, энергия связанного состояния на протоне оказывается зажатой между величиной $-I - \varphi$ и дном зоны проводимости $-\varphi - (1/2)k_F^2$. Поэтому условие исчезновения связанного состояния есть

$$I = (1/2)k_F^2.$$

Учитывая, что $I = 0.5$ а.е., получаем окончательно $k_F = 1$, где $r_s \approx 1.92$, как и в других работах.

Итак, в рамках предложенной модели энергия внедрения атома водорода в металл получается равной по абсолютной величине обменно-корреляционной части работы выхода μ^{xc} . Теория правильно предсказывает эндотермический характер растворения водорода в sp -металлах и экзотермический — в Pd.

Исключительность свойств Pd при его взаимодействии с водородом замечена давно. Гидрид палладия — классический пример нестехиометрического соединения. Хотя использование модели желе для Pd проблематично, при растворении H в Pd и водород, и металл в

большой степени сохраняют свой невозмущенный вид, что и является основным критерием применимости развитого в работе подхода.

Для расчета растворения водорода в переходных (особенно $3d$ -) металлах псевдопотенциал (1) нужно изменить так, чтобы он содержал информацию о структуре решетки.

Что же касается внедрения в металл других примесных атомов, то для них взаимодействие валентного электрона с электронами проводимости более сложное, чем для водорода, так как только для последнего дно зоны проводимости может находиться выше валентного уровня атома.

Всплеск электронной плотности на протоне хотя и превышает соответствующие результаты [5], но не слишком сильно, и расхождение уменьшается с ростом r_s . Отмеченный ранее рядом авторов факт исчезновения связанного состояния на протоне при $r_s < 2$ получает естественное объяснение.

Хорошее согласие с экспериментом результатов [1,2] для хемосорбции на металлах, а в данной работе для растворения водорода в металле говорит о принципиальной возможности использования псевдопотенциала для описания взаимодействия валентных электронов примеси с электронами проводимости металла, что открывает путь к существенному упрощению расчетов кристаллов с точечными дефектами.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке со стороны Международного научного фонда Дж. Сороса.

Список литературы

- [1] Abarenkov I.V., Bar'yudin L.E. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 2239 (1992).
- [2] Барьюдин Л.Э., Тельнов Д.А. ФТТ **36**, 5, 1284 (1994).
- [3] Kolos W., Acta Phys. Austr. Suppl. XVII, 161 (1977).
- [4] Popovic Z.D., Stott M.J., Carbotte J.P., Piercy G.R. Phys. Rev. **B13**, 2, 590 (1976).
- [5] Almladh C.O., Von Barth U., Popovic Z.D., Stott M.J. Phys. Rev. **B 14**, 6, 2250 (1976).
- [6] Yussuff M., Zeller R. // Recent development in condensed matter physics / Ed. J.T.Devreese, L.E.Lemmens, V.E. van Deren. N.Y. (1981). V. 3. P. 135-142.
- [7] Jena P., Singwi K.S. Phys. Rev. **B17**, 4, 1592 (1978).
- [8] Лэнг Н. // Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.Лундквиста и Н.Марча. М. (1987). С. 318-395.
- [9] Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В. Начала квантовой химии. М. (1989). 303 с.
- [10] Sakai Y., Huzinaga S. J. Chem Phys. **76**, 5, 2537 (1982).
- [11] Phillips J.C., Kleinman L. Phys. Rev. **116**, 2, 287 (1959).
- [12] Heine V., Abarenkov I.V. Phil. Mag. **9**, 99, 451 (1964).
- [13] Abarenkov I.V., Heine V. Phil. Mag. **12**, 117, 529 (1965).
- [14] Fowler R.M., Smithells C.J. Proc. Roy. Soc. A **160**, 37 (1937).
- [15] Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М. (1980). 712 с.
- [16] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П.Захарова. М. (1987). С. 177-208.
- [17] Chan C.T., Louis S.G. Phys. Rev. **B27**, 5, 3325 (1983).