

02;11

## О МОДЕЛИ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА В СЕРЕБРЕ

© И.Е.Габис, А.М.Добротворский

Из-за низкой скорости адсорбции водорода на металлах подгруппы меди исследование взаимодействия в этих системах газ-металл сопряжено со значительными трудностями. Число экспериментальных работ в этой области относительно невелико, а в их результатах имеются заметные расхождения, особенно по параметрам диффузии водорода. Теоретические расчеты за небольшим исключением относятся к хемосорбции водорода на меди [1-5]. В [4] исследована хемосорбция водорода на четырехатомном кластере серебра. Наиболее достоверным выводом из цитируемых работ является констатация наличия большого потенциального барьера для диссоциации молекулярного водорода на Cu, Ag и Au. Механизм других элементарных процессов, из которых складывается взаимодействие этих металлов с водородом, до недавнего времени оставался слабо изученным.

Новые данные были получены в последних экспериментальных исследованиях на серебре [6], выполненных на аппаратуре, описанной в [7], с использованием стандартной методики десорбции при линейном нагреве, метода изотерм проницаемости [8], а также метода концентрационных импульсов [9]. Они позволили построить внутренне непротиворечивую феноменологическую модель переноса водорода и определить входящие в нее константы скорости элементарных реакций. В настоящей работе сделана попытка систематизировать эти результаты и дать их интерпретацию на основе моделирования различных стадий переноса водорода в рамках метода  $N$ -центрального потенциала.

Суть модели, предложенной в [6], состоит в следующем. Адсорбция водорода из молекулярной газовой фазы на серебре идет с преодолением активационного барьера [10]. Атомы водорода, адсорбированные на границах зерен поликристалла, имеют высокую подвижность и могут мигрировать по ним с коэффициентом зернограницной диффузии  $D$ , переходя при этом с внешних на внутренние поверхности зерен, т. е. проникая по границам внутрь металла. В процессе миграции возможно растворение диффузанта (переход в объем решетки) с константой скорости  $\chi$ , а также его выход из решетки на поверхность с константой скорости  $\eta$ . Каждое зерно представляет собой потенциальный ящик с высокими стенками для растворенного атома водорода.

Реакция	Предэкспоненциальный множитель		Энергия активации [эВ]
Адсорбция	$s_0$ [отн.ед.]	$3 \cdot 10^{-2}$	1.0
Десорбция	$b_0$ [см <sup>2</sup> /с]	$3 \cdot 10^{-6}$	0.45
Зернограничная диффузия	$D_0$ [см <sup>2</sup> /с]	$5.3 \cdot 10^{-3}$	0.3
Переход с поверхности зерна в его объем	$\chi_0$ [°]	$1.7 \cdot 10^7$	0.85
Переход из растворенного состояния на поверхность зерна	$\eta_0$ [см/с]	0.14	0.4

Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя коэффициента прилипания  $s$  и энергии активации адсорбции, так же как и величины других кинетических параметров взаимодействия водорода с серебром, приведены в таблице. Константа скорости ассоциативной десорбции  $b$  заимствована из работ [11,12]. Надежных данных о транскристаллической диффузии мы не имеем.

Для теоретического моделирования адсорбции, проникновения в объем серебра и диффузии атомарного водорода был использован  $N$ -центровый потенциал [13,14], которому соответствует выражение для полной энергии

$$E_{tot} = u_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} u_{AB} - \eta \sqrt{w_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} w_{AB}^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\eta = \sqrt{\xi(1-\xi)}$  — коэффициент, значение которого определяется степенью заполнения валентной оболочки;  $\xi = n/N$ ,  $n$  — полное число валентных электронов в системе,  $N$  — полное число валентных орбиталей;  $u_0$  и  $w_0$  — вклады, не зависящие от межатомных расстояний;  $u_{AB}$  и  $w_{AB}$  — парные потенциалы, характеризующие взаимодействие между атомами  $A$  и  $B$  и выражающиеся через двухцентровые молекулярные интегралы. Явные выражения для этих величин приведены в [14]. В данной работе они рассчитывались по схеме, принятой в [13], с использованием  $spd$ -атомного базиса и нелокального эффективного остоного потенциала [15] для серебра.

Потенциальная энергия межатомных взаимодействий представлена в (1) вторым и третьим слагаемыми правой части. Первое из них описывает электростатические взаимодействия между атомными зарядовыми плотностями и

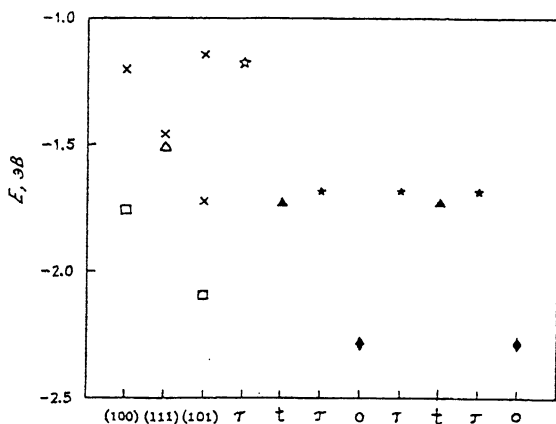
имеет характер отталкивания. По своей физической природе эти межатомные взаимодействия являются центральными и парными. Наличие последнего слагаемого позволяет учесть составляющую полной энергии, обусловленную переносом заряда и ковалентным связыванием <sup>[13,14]</sup>, и обеспечивает возможность моделирования косвенного электронного влияния примесных атомов на прочность и жесткость межатомных связей в металле.

Расчет энергий связи атомарного водорода в объеме и на поверхности зерна поликристалла серебра проводился в рамках модели встроенного кластера <sup>[13]</sup>. Данная модель позволяет уменьшить размер кластера за счет правильного учета граничных условий для каждого из его атомов. Это достигается путем включения в выражение для полной энергии (1) дополнительных парных взаимодействий  $u_{AB}$  и  $w_{AB}$ , описывающих связь между атомами встроенного кластера и его окружения.

Для любых положений водорода в объеме решетки в расчетах был использован встроенный кластер с центром в тетраэдрическом междоузлии, включающий 16 узлов решетки металла. В случае адсорбированного водорода этот кластер рассекался плоскостью на две части, которые разводились на расстояние, превышающее радиус взаимодействия. Атом водорода помещался на плоскую поверхность одного из полученных указанным способом полусферических кластеров в его центре или в непосредственной близости от него в зависимости от того, какая позиция адсорбированного атома — "атом над атомом" ( $HAg$ ), мостиковая ( $HAg_2$ ) или многоцентровая ( $HAg_n$ ) моделировалась.

При расчете равновесной структуры металла для всех позиций внедрения водорода релаксация решетки учитывалась только для центрально-симметричных смещений ближайшей к внедренному атому координационной сферы. В случае адсорбированного водорода решетка считалась жесткой, а полная энергия системы оптимизировалась по расстоянию адатома до поверхности кристалла. Результаты расчетов для всех исследованных положений водорода приведены на рисунке.

Сопоставление вычисленных энергий связи атома водорода на поверхности кластера серебра показывает, что наиболее выгодной является четырехкоординированная позиция на грани (110). Энергия активации миграции по ней в направлении  $\langle 110 \rangle$  составляет  $\sim 0.37$ , что удовлетворительно согласуется с энергией активации зернограничной диффузии (см. таблицу) 0.3 эВ. Очевидно, перенос по поверхности зерен происходит не только по граням (110), однако именно он может лимитировать зернограничную диффузию в серебре, поскольку эти грани отделяются друг от друга



Энергии связи атома водорода с кристаллической решеткой серебра для различных позиций в объеме и на поверхности.

на поверхности кристаллов гранями (111), миграция атомарного водорода по которым, согласно проведенным расчетам, является практически безактивационной.

Энергии активации перехода с поверхности зерна в его объем  $E_x$  и в обратном направлении  $E_\eta$  могут быть интерпретированы как прямой и обратный переходы из 4-координированной позиции на грани (110) в тетрапору объема кристаллической решетки через тригональную позицию на поверхности, обозначенную на рисунке значком \*. Сравнение экспериментально полученных энергий активации с расчетными значениями в этом случае показывает очень хорошее согласие: соответственно 0.85 и 0.92 эВ для  $E_x$  и 0.45 и 0.55 эВ для  $E_\eta$ .

Природа активационного барьера для обмена между растворенным в объеме поликристалла серебра и адсорбированным на его поверхности диффузантом также получает объяснение. Энергия связи атома водорода с металлом состоит из энергии взаимодействия с электронным газом и энергии упругой релаксации решетки. Проведенные расчеты показывают, что релаксация максимальна при пересечении диффузантом наиболее узкого тригонального положения при переходе между окта- и тетрапорами, причем энергии релаксации сравнимы для объемного и поверхностного положения тригональной позиции. В то же время энергия взаимодействия с электронным газом сильно различается для объемного и поверхностного переходного положения атома водорода: на поверхности энергия связи меньше. Данное обстоятельство и обуславливает наличие потенциального барьера.

## Список литературы

- [1] *Gelb A., Cardillo M.J.* // *Surface. Sci.* 1977. V. 64. N 1. P. 197-208.
- [2] *Gregory A.R., Gelb A., Silbey R.A.* // *Surface. Sci.* 1978. V. 74. N 2. P. 497-523.
- [3] *Madhavan P., Whiten J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. N 5. P. 2673-32683.
- [4] *Flad J., Igel-Mann G., Dolg M., Preuss H., Stoll H.* // *Surface. Sci.* 1985. V. 163. N 2-3. P. 285-302.
- [5] *Lauderdale J.G., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. N 3. P. 1843-1849.
- [6] *Габис И.Е.* // *Письма ЖТФ.* 1995. Т. 21. В. 9. С. 60-66.
- [7] *Габис И.Е., Курдюмов А.А., Титонов Н.А.* // *Вестник СПбУ. Сер. 4. Физ.-хим.* 1993. В. 2. № 11. С. 77-79.
- [8] *Габис И.Е., Курдюмов А.А., Лясников В.Н.* // *ФХММ.* 1985. Т. 21. В. 5. С. 120-121.
- [9] *Габис И.Е., Ермаков А.В.* // *ФХММ.* 1989. В. 4. С. 64-69.
- [10] *Габис И.Е., Курдюмов А.А., Мазаев С.Н., Овсянникова Т.А., Тимофеев Н.И.* // *ФММ.* 1988. В. 12. С. 1754-1759.
- [11] *Миляевич И.В., Габис И.Е., Курдюмов А.А.* // *Вестн. ЛГУ. Сер. Физ.-хим. (Деп. ВИНТИ № 6043-85 от 15.08.85).* 19 с.
- [12] *Zhou X.-L., White J.M.* // *Surf. Sci.* 1989. V. 218. P. 201-210.
- [13] *Добротворский А.М.* // *Теор. exper. химия.* 1991. Т. 27. В. 4. С. 437-442.
- [14] *Dobrotvorskii A.M., Afanasjeva O.V.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. V. 5. N 7. P. 8839-8848.
- [15] *Hay P.J., Wadt W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. N 1. P. 270-283.
- [16] *Finnis M.W., Sinclair J.E.* // *Phil. Mag. A.* 1984. V. 50. N 1. P. 45-55.
- [17] *Carlsson A.E., Achcrof N.W.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 4. P. 2101-2110.

Санкт-Петербургский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
7 июня 1996 г.