

УДК 539.2.669

ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ПРИ АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА

© 2008 г. И. П. Чернов, Ю. М. Коротеев, В. М. Силкин, Ю. И. Тюрин

Представлено академиком В.Е. Паниным 10.01.2008 г.

Поступило 28.01.2008 г.

Системы металл–водород являются интересными как с практической, так и научной точки зрения и интенсивно изучаются уже в течение многих десятилетий [1, 2]. Большие усилия были направлены на экспериментальное и теоретическое исследование поведения водорода вблизи вакансий, на дислокациях, границах зерен и поверхностях объемных материалов, а также в различных нанокристаллических системах: пленках, кластерах и многослойных структурах [3]. Намного меньше внимания уделено изучению влияния ионизирующего излучения на свойства этих систем. Так, до сих пор отсутствует объяснение результатов работ [4, 5], где установлено, что воздействие ионизирующего излучения на систему Pd–H приводит к интенсивному выходу водорода из металла при комнатной и криогенной температурах. При этом выход водорода происходит со всей поверхности образца даже тогда, когда облучению подвергалась только небольшая его часть [4]. Установленные факты исключают возможность использования термического механизма для объяснения наблюдаемого эффекта. В настоящей работе предпринята попытка обосновать плазмонный механизм этого эффекта, связанный с коллективными возбуждениями электронной плотности, способными распространяться по всему кристаллу [6].

Известно, что ионизирующее излучение теряет свою энергию в твердом теле главным образом за счет возбуждения его электронной подсистемы, а время жизни этих возбуждений в металлах составляет очень малую величину $\sim 10^{-15}$ с. Принципиальный вопрос в данном случае заключается в том, каким образом электронная подсистема Pd–H успевает передавать поглощенную энергию атомам водорода по всему объему кристалла. Ответ на этот вопрос можно получить при исследовании эволюции электронной структуры и спектра возбуждения металлов по мере насыщения их водородом.

В настоящей работе для исследования влияния водорода на электронные свойства палладия был выполнен первопринципный расчет электронной структуры чистого Pd и раствора Pd–H. Расчет проводили полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн [7] в рамках локального приближения теории функционала плотности. При всех рассмотренных концентрациях атомы водорода располагались в наиболее энергетически выгодных октаэдрических междоузлиях.

На рис. 1 представлены рассчитанные плотности электронных состояний чистого Pd и твердых растворов PdH_x. Результаты, полученные для Pd, а также систем PdH и PdH_{0.25}, хорошо согласуются с данными расчетов других авторов [8]. Видно, что наличие атомов водорода в решетке Pd приводит к значительному изменению электронного спектра. Так, в системе PdH_x ниже дна валентной зоны Pd формируется зона связывающих состояний H^b, являющихся результатом гибридизации s-орбиталей атома H преимущественно с d-орбиталями Pd. Зона отделена энергетической щелью от комплекса более высоколежащих состояний металла. В PdH_{0.0625} (низкая концентрация H) пик плотности состояний, отвечающий этой зоне, находится при энергии -7.63 эВ, имеет ширину 0.5 эВ и высоту 0.19 эВ⁻¹. По мере повышения концентрации водорода этот пик становится более высоким, широким и сдвигается в направлении уровня Ферми. Так, в PdH пик располагается при энергии -7.03 эВ, его ширина составляет 1.4 эВ, а высота -0.64 эВ⁻¹. Из рисунка также видно, что увеличение концентрации H приводит к заполнению d-зоны Pd, в результате чего она становится уже, а уровень Ферми твердого раствора сдвигается вверх относительно ее дна.

Кроме этого, в системах PdH_x в области энергий выше 4.5 эВ над уровнем Ферми E_F появляется дополнительная зона H^a гибридизованных металл–водородных состояний. На рис. 2 приведено пространственное распределение плотности вероятности $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ состояний нижнего края этой зоны для PdH и PdH_{0.25}. Видно, что плотности вероятности $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ имеет вид, характерный для ан-

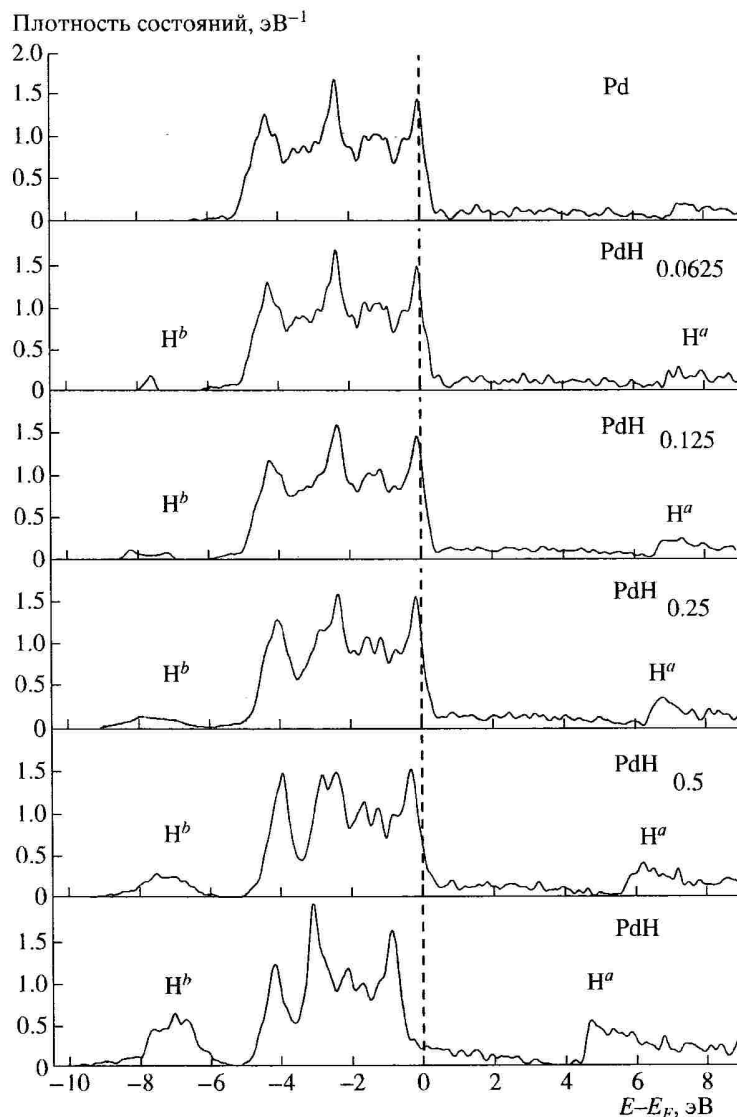


Рис. 1. Плотности электронных состояний чистого Pd и твердых растворов PdH_x с различной концентрацией водорода x. H^b (H^a) – пики, соответствующие связывающим (антисвязывающим) состояниям Pd–Ню

тисвязывающих состояний: она отлична от нуля лишь вокруг атомов H и Pd и практически обращается в нуль на середине расстояния между ними. Вблизи Pd эти состояния имеют в основном *d*-характер, тогда как вблизи H отчетливо видна их *s*-симметрия. Распределение плотности вероятности в плоскости (110) для PdH_{0.25} свидетельствует о локальном характере состояний зоны H^a: орбитали атомов водорода гибридизуются лишь с орбиталями атомов Pd, лежащих на первой координационной сфере. Этот вывод дополняет сделанное в работе [8] аналогичное заключение о локальном характере связывающих состояний водород–палладий.

Заселение в результате радиационного воздействия этих локализованных вблизи атомов водорода антисвязывающих состояний будет приводить к разрыхлению связи металл–водород. Локальный характер связывающих и антисвязывающих состояний водород–палладий ограничивает радиус воздействия излучения на кристалл областью, не превышающей расстояния между атомами водорода и соседними атомами палладия.

В работе также рассчитана функция потерь $\text{Im}[\epsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)]$ для Pd и PdH. Расчет диэлектрических матриц $\epsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega)$ проводили в приближении хаотических фаз самосогласованным методом со-

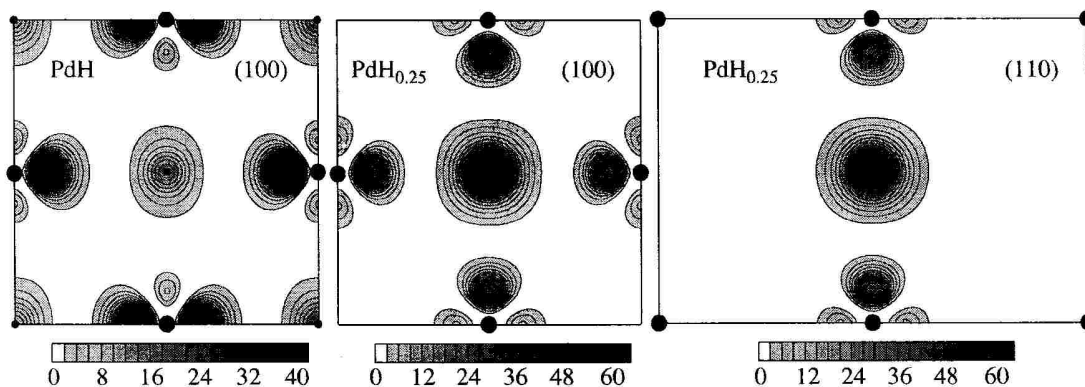


Рис. 2. Карты распределения плотности вероятности $|\Psi(r)|^2$ антисвязывающих состояний H^a водород–палладий в системах PdH и PdH_{0.25}. Положения атомов водорода (палладия) показаны маленькими (большими) кружками. Более темный цвет соответствует более высокой плотности. Данные для PdH приведены в плоскости (100), содержащей атомы H и ближайшие к ним атомы Pd. В случае PdH_{0.25} показаны плоскости (100) и (110), содержащие атомы водорода и палладия, расположенные соответственно на первой и второй координационных сферах.

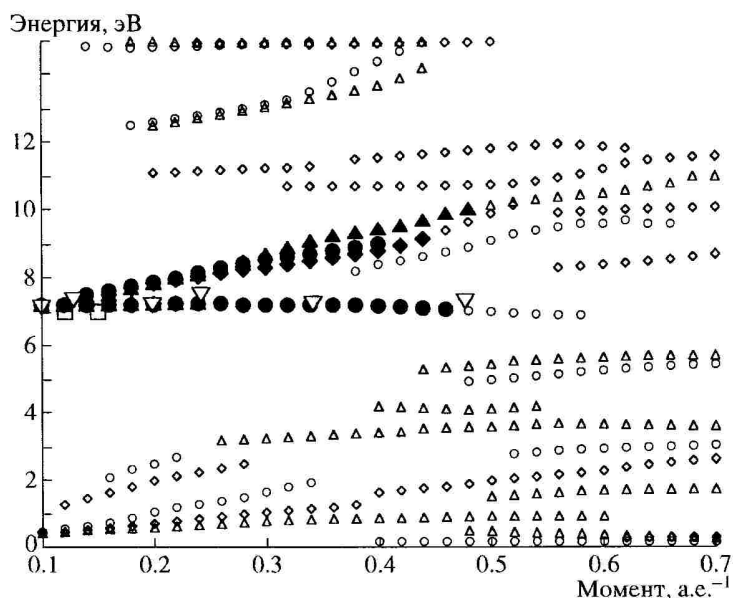


Рис. 3. Дисперсия пиков рассчитанной функции потерь для Pd вдоль трех симметричных направлений момента. Кружки, ромбы и треугольники используются соответственно для (100), (110) и (111) кристаллографических направлений. Заполненные символы обозначают доминирующие пики, пустые символы – более слабые пики. Экспериментальные данные показаны квадратами [12] и обратными треугольниками [13].

храняющего норму псевдопотенциала [10]. Методика расчета подробно изложена в работе [11].

На рис. 3 представлены дисперсии положения пиков функции потерь чистого Pd, рассчитанные вдоль трех симметричных направлений зоны Бриллюэна. Положения доминирующих пиков показаны заполненными символами, а положения пиков с меньшим спектральным весом – пустыми. Для сравнения на рисунке приведены также экспериментальные значения энергии доминирующего

пика из работ [12, 13]. Видно, что рассчитанная дисперсия главного плазмонного пика находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Тонкая структура менее выраженных пиков экспериментально не наблюдалась, так как большинство экспериментов [14] для Pd было выполнено без углового разрешения. На рис. 4 приведены дисперсии положения пиков функции потерь для PdH. Анализ приведенных результатов показывает, что водород, растворяясь в

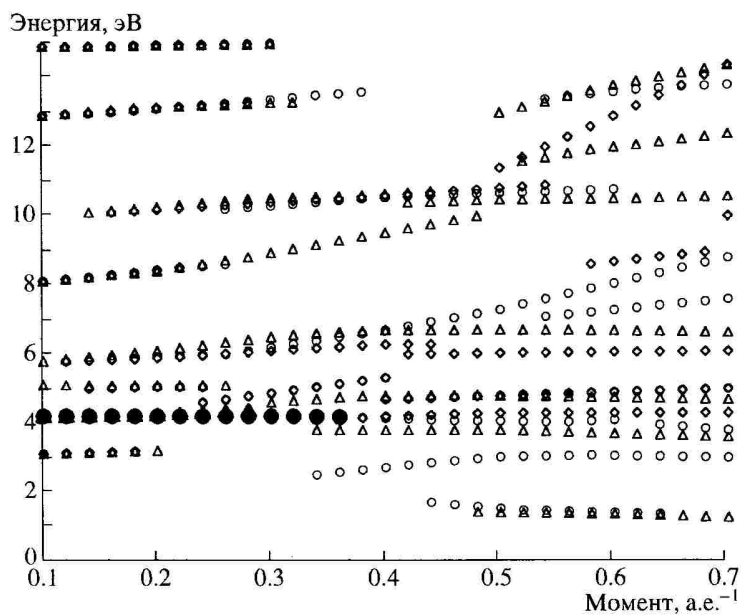


Рис. 4. Дисперсия пиков рассчитанной функции потерь для PdH вдоль трех симметричных направлений момента. Используются те же обозначения, что и на рис. 3.

палладии, значительно понижает доминирующую плазменную частоту металла с ~ 7.2 эВ в чистом Pd до ~ 4.1 эВ в PdH. Такое существенное понижение плазменной частоты в PdH хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым положением частоты плазмонного пика при ~ 5 эВ в PdH_{0.8} [15].

Кроме этого, как видно из рис. 3 и 4, функция потерь чистого Pd и раствора PdH имеет богатую структуру более слабых пиков, однако их положение и дисперсия в обеих системах существенно различаются. Последнее обстоятельство объясняется значительным изменением электронного энергетического спектра Pd при абсорбции водорода, обсуждавшимся выше.

Появление дополнительных переходов между связывающими состояниями водорода H^b и незанятыми состояниями Pd, а также между занятыми состояниями Pd и антисвязывающими незанятыми состояниями водорода H^a приводит к значительному увеличению Imε в интервале энергий от 7 до 13 эВ. В то же время сдвиг уровня Ферми относительно дна d-зоны в PdH по сравнению с чистым Pd вызывает существенное понижение Imε при энергиях ниже 6 эВ. В PdH в этой области энергий Imε достигает локального минимума, а Reε обращается в нуль при 4.2 эВ. В результате в функции потерь для PdH появляется доминирующий плазмонный пик. Из тщательного анализа наиболее существенных для этого межзонных переходов можно заключить, что доминирующий плазмонный пик в PdH может рассматриваться

как флуктуирующие колебания электронного заряда между занятыми валентными 4d-зонами Pd и антисвязывающими незанятыми состояниями водорода H^a. Локальный характер антисвязывающих состояний H^a означает, что колебания электронной плотности в системах PdH_x, отвечающие плазмонным модам, могут быть тоже локализованы. В то же время плазмонные моды с малыми волновыми векторами (соответствующие длинноволновому пределу) могут распространяться на большие расстояния.

Таким образом, исследованы электронная структура и спектр коллективных электронных возбуждений в палладии. Обнаружено их значительное изменение при абсорбции водорода, продемонстрирован локальный характер антисвязывающих состояний водород-палладий. На основе этого сделан вывод о локальности (в окрестности атомов водорода) осцилляций электронной плотности в системах PdH_x, отвечающих доминирующим плазменным колебаниям. Показано, что водород значительно понижает частоту плазменных колебаний валентной зарядовой плотности металла. Это говорит о том, что основная часть энергии проникающего в кристалл ионизирующего излучения может поглощаться за счет возбуждения плазмонов, которые, в свою очередь, могут служить эффективным механизмом распространения энергии по всему образцу с ее преимущественной локализацией в окрестности атомов водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.
2. Гельд П.В., Рябов П.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 232 с.
3. Pundt A., Krichheim R. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006. V. 36. P. 555–608.
4. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // *ДАН.* 1999. Т. 367. № 3. С. 328–332.
5. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2002. V. 27. P. 829–837.
6. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей: Нормальные ферми-жидкости. М.: Мир, 1967. 382 с.
7. Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J. // *Phys. Rev.* 1981. V. B24. P. 864–875.
8. Chan C.T., Louie S.G. // *Phys. Rev.* 1983. V. B27. P. 3325–3337.
9. Runge E., Gross E.K.U. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 997–1000.
10. Troullier N., Martins J.L. // *Phys. Rev.* 1991. V. B43. P. 1993–2006.
11. Tiraio G., Stutz G., Silkin V.M. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 046207–046218.
12. Chiarello G., Colavita E., De Crescenzi M., Nannarone S. // *Phys. Rev.* 1984. V. B29. P. 4878–4889.
13. Bornemann T., Eickmans J., Otto A. // *Solid State Commun.* 1988. V. 65. P. 381–384.
14. Hagelin H.A.E., Weaver J.F., Hoflund G.B., Salaita G.N. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2002. V. 124. P. 1–14.
15. Bennet P.A., Fuggle J.C. // *Phys. Rev.* 1982. V. B26. P. 6030–6039.