

Disolución de Hidrógeno en Níquel según el Modelo de "Átomo Embebido"

M. RUDA*, J. GERVASONI* and D. FARKAS

* CNEA-CONICET, CENTRO ATÓMICO BARILOCHE, 8400 BARILOCHE, R.N.

e-mail: gervason@cab.cnea.edu.ar

DEPT. OF MAT. SC. AND ENG., VIRGINIA POLYTECHNIC INST., BLACKSBURG, VA 24061 USA

e-mail: farkas@vision.mse.vt.edu

Aplicamos el método del átomo embebido, EAM¹, al caso de un átomo de hidrógeno ubicado intersticialmente en un sitio octaédrico de la red fcc de níquel. Utilizamos para el Ni los funcionales empíricos desarrollados en² para Ni puro, y para el H los semiempíricos presentados en¹. Ajustamos el potencial de interacción Ni-H de manera de reproducir la energía de disolución y la de migración de H en Ni. Con este modelo calculamos la expansión de la red metálica al introducir el H y la energía de ligadura de H a una vacancia en Ni. Asimismo, predecimos el calor de formación y el aumento de volumen del NiH estequiométrico. Los resultados obtenidos se comparan bien con los valores experimentales disponibles y con los de otros modelos.

The embedded atom method (EAM) was applied to simulate a H atom interstitially dissolved in an octahedral site in fcc Ni. For pure Ni we used the embedded atom functions developed in² and for H we applied the semiempirical potentials from¹. The Ni-H interaction potential was obtained by empirically fitting to the hydrogen heat of solution and the migration energy of H in Ni. The model predicted the expansion of the metal lattice produced by hydrogen as well as the binding of H to a vacancy. For the stoichiometric hydride (NiH) the heat of formation and the expansion of the lattice were predicted. The results compare well to experimental values from the literature.

Introducción

La interacción del hidrógeno con metales de transición es de fundamental importancia en muchos procesos de interés industrial y tecnológico, tales como daño por hidrógeno, catálisis, y desarrollo de almacenadores de hidrógeno. Una forma de entender estos procesos es la simulación atomística por computadora, y en este trabajo utilizamos el método del átomo embebido, EAM¹.

La expresión de la energía de cohesión de un sistema metálico, según el EAM, es de la forma:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + 1/2 \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}(R_{i,j}) \quad (1)$$

donde:

$V_{ij}(R_{i,j})$: potencial de repulsión entre los átomos i,j separados una distancia $R_{i,j}$

$F_i(\rho_{h,i})$: energía para embeber el átomo i en la densidad electrónica ρ

$\rho_{h,i}$: densidad electrónica en el átomo i debida a los otros átomos del sistema.

La densidad electrónica se aproxima por la superposición de densidades atómicas:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j(R_{i,j}) \quad (2)$$

Para metales puros, la energía de cohesión queda determinada conociendo las funciones F , V y ρ . Distintos autores^{1,2,3,4} han elegido diferentes formas funcionales de ellas y las han ajustado empíricamente a magnitudes experimentales distintas, tales como parámetros de red, constantes elásticas, energías de formación de vacancias, de fallas de apilamiento, etc. A pesar de ese empirismo, el método ha permitido simular una amplia gama de defectos; asimismo se ha encontrado una estrecha relación entre el *ansatz* usado en el EAM y la teoría del medio efectivo⁵.

En el caso de aleaciones binarias, faltaría determinar la interacción entre los átomos de los distintos elementos. En el presente trabajo hemos usado para el Ni las funciones empíricas determinadas por Voter², y para el H la adaptación hecha por Daw y Baskes¹ a los

cálculos de medio efectivo realizados por Puska *et al* ⁶. La densidad electrónica del H la calculamos según ¹. Para encontrar la interacción V_{Ni-H} , supusimos un promedio pesado entre V_{H-H} y V_{Ni-Ni} , que ajustamos a la energía de solución y a la de migración de H en Ni.

Las funciones ajustadas pueden verse en la Fig. 1.

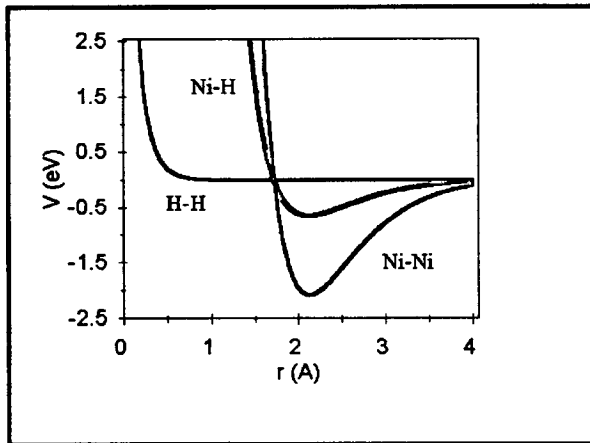


Figura 1: Potenciales de interacción: $Ni-Ni$ ² $H-H$ ¹ $Ni-H$ (este trabajo)

Método de Cálculo

Los cálculos se llevaron a cabo formando una red fcc de átomos de Ni (o de Ni e H, para el caso del hidruro) dentro de la cual se pueden introducir impurezas u otros defectos. La red contiene una región central de átomos que pueden moverse libremente, rodeada de una región fija que limita un volumen definido⁹. El tamaño de la red se ajustó de manera que un aumento en el número de átomos no modificara significativamente los resultados (alrededor de 0.01 eV), quedando finalmente en 2916 átomos de Ni, de los cuales los 256 interiores pueden relajarse. La energía total de la red se minimizó con respecto a las posiciones de los átomos libres usando el método de gradientes conjugados.

La inclusión de una impureza de H en la red se hizo colocándola en una posición octaédrica

vecina al origen de la red de Ni, con coordenadas $(a/2, a/2, a/2)$, siendo a el parámetro de red del Ni. El calor de solución se determinó a partir de la diferencia de energías (por átomo) entre la red perfecta y la red relajada por el efecto del H, teniendo en cuenta además la energía de disociación de la molécula de H_2 (2.27 eV /átomo de H). La energía de migración se calculó considerando que el H migraba del sitio octaédrico de menor energía a un sitio tetraédrico en la dirección [111], con el punto de ensilladura ubicado a 2/3 de la posición original según ¹.

Para encontrar el parámetro de red óptimo, se hizo una serie de determinaciones de la energía total variando el parámetro de red, y se encontró el que minimizaba la energía. Comparando la red de Ni puro con la red de Ni con un H, la diferencia entre los parámetros hallados da idea de la expansión producida por la presencia del H. Igualmente para el caso del hidruro.

La energía de formación de vacancias se calculó generando una vacancia en la red de Ni en el punto de coordenadas (0,0,0) y comparando la energía de esta red relajada con la de la red de Ni puro. Para la energía de unión H-vacancia se hicieron dos simulaciones: a) red de Ni-vacancia con un H en la posición octaédrica más cercana a la misma, comparada con la red Ni-vacancia y teniendo en cuenta la energía de disociación de la molécula de hidrógeno y b) red de Ni-vacancia con el H en la vacancia, comparada con la red de Ni-vacancia y teniendo en cuenta la energía de disociación de H_2 . El punto a) correspondería a la situación simulada en ¹ para calcular la energía de unión H-vacancia.

Resultados

En la Tabla I se observan los resultados de nuestros cálculos, junto con valores experimentales de la literatura y los obtenidos numéricamente por otros autores.

TABLA 1: RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

	Este trabajo	Experimental	Otros modelos
Ni puro			
a_0 (Å)	3.523	3.52^1	3.52^1
E_{cohes} (eV)	-4.448	4.45 (sublim.) ¹	4.45 (sublim.) ¹
E_{vac} (eV)	1.54	$1.40 - 1.60$. ¹	1.63^1
Ni con 1 H			
a_0 (Å)	3.525		
VH (Å ⁻³)	2.27	2.21^8	1.83^8
ΔH° (eV/atH)	0.18	0.17 . ¹	0.21^1
E_{migr} (eV)	0.35	0.41 . ¹	0.40^1
$E_{\text{vac-H}}$ (eV)	0.05^a 0.23^b (ver Método de cálculo)	0.24^1	0.05^1
Hidruro NiH			
a_0 (Å)	3.60	$3.71-3.74^7$	3.66^7
ΔH_f (kJ/atgH)	5.98	5.02^7	-33.44^7

En la figura 2 se grafican los desplazamientos de los átomos de la red versus la distancia al átomo de H. Se observa que la perturbación producida por el H no va más allá de los segundos vecinos.

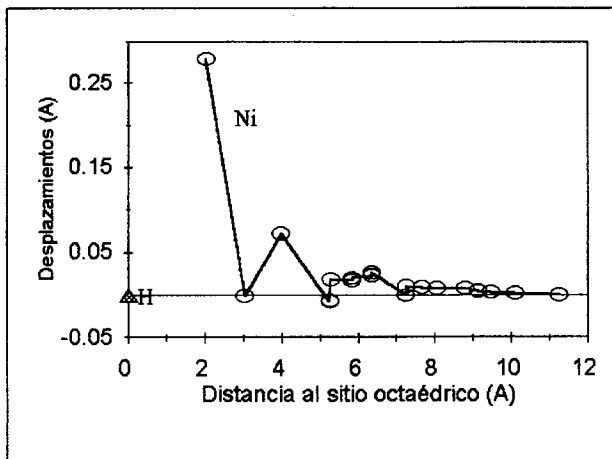


Figura 2: Desplazamientos de átomos de la red de Ni fcc respecto al equilibrio sin H vs. distancia al sitio octaédrico donde está el H

Para calcular la expansión de la red al introducir un átomo de hidrógeno se optimiza la energía total en función del parámetro de red. La curvatura de la función a minimizar es pequeña y la determinación del mínimo difícil. La comparación de la energía de unión H-vacancia con el experimento es difícil debido a la cantidad de parámetros involucrados en las mediciones experimentales.

Los resultados obtenidos para el NiH representan mejor los datos experimentales que los calculados por Switendick⁷ usando teoría de bandas. En particular el calor de formación en nuestro caso es endotérmico y se aproxima bastante al dato experimental.

Conclusiones

Presentamos un potencial de EAM para la interacción Ni-H, obtenido como una combinación lineal del potencial de Voter² para el Ni y de la adaptación de Baskes *et al*¹ para el hidrógeno. El potencial fue ajustado al calor de

solución de hidrógeno en Ni fcc, y reproduce satisfactoriamente la energía de migración y el volumen de solución.

Con el mismo potencial calculamos propiedades del hidruro estequiométrico más cercanas a los valores experimentales que las obtenidas por la teoría de bandas⁷, siendo nuestro método computacional más sencillo.

Estamos ahora extendiendo los cálculos a los metales hcp Ti y Zr.

Referencias

1. Daw, M.S. and M.I Baskes Phys. Rev. B, **29**, 6443 (1984).
2. Voter, A. MRS Proceedings, **82**, (1988).
3. Oh, D.J. and R.A Johnson, J. Mater. Res. **3** (3) 471 (1988).
4. Ackland, G.J., G. Tichy, V. Vitek. and M.W.Finnis, Phil. Mag. A, **56**, 735 (1987).
5. Puska, M.J., R.M. Nieminen and M. Manninen, Phys. Rev. B, **24**, (6) 3037 (1981).
6. Daw, M.S. Phys. Rev. B, **39**, 7441 (1989).
7. Switendick, A. C. J. of the Less Comm. Metals, **130**, 249 (1987).
8. Gervasoni, J.L., J.P. Abriata and V.H. Ponce, Anales AFA **5**, 372- (1993).
9. Norgett, N.J., R.C. Perrin and E.J. Savino J.Phys.F **2**,L73 (1972).