

# SOBRE EL CAMBIO DE VOLUMEN EN LA DISOLUCION DE HIDROGENO EN METALES

J. L. Gervasoni, J. P. Abriata y V. H. Ponce

*Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400  
San Carlos de Bariloche, Río Negro.*

Se discute el cambio de volumen de un metal al introducir un átomo de Hidrógeno. Este volumen de disolución,  $V_H$ , es importante porque determina cuál es el entorno favorable para ubicar Hidrógeno disuelto en el metal (por ejemplo: posiciones intersticiales, vacancias, superficies, u otros defectos). En el presente trabajo evaluamos  $V_H$  específicamente para el grupo V de los metales de transición, V, Ta y Nb, todos de estructura bcc (cúbica de cuerpo centrado). Se comparan los resultados obtenidos para disolución en los sitios intersticiales tetraédricos con los datos experimentales disponibles.

## I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo discutimos el cambio de volumen  $V_H$  que experimenta un metal al introducir en él un átomo de Hidrogeno. La estimación de esta cantidad está relacionada con la de la energía de disolución del Hidrógeno en el metal. Usando el modelo que se describe en la próxima sección hemos calculado  $V_H$  para tres elementos similares de la tabla periódica (grupo V de los metales de transición): Vanadio, Tantalio y Niobio. Para estos metales existen resultados experimentales confiables.

## II. TEORIA

Usamos el teorema de Hellmann-Feynman<sup>1</sup> para evaluar los cambios de energía  $\delta E$  asociados con la deformación introducida en el metal por una impureza puntual de carga  $Z_0$  ubicada en  $\vec{r} = 0$ .

Consideremos una deformación **arbitraria** en la posición de los iones del metal:  $\{\vec{R}_i\} \rightarrow \{\vec{R}_i + \delta\vec{R}_i\}$ .

En primer orden en  $\{\delta\vec{R}_i\}$ ,  $\delta E$  está dado por el trabajo producido sobre los iones por el campo eléctrico asociado a la impureza de carga  $Z_0$  en  $\vec{r} = 0$ .

$$\delta E = \sum_i Z_i \left[ \int \frac{[\Delta n(\vec{r}) - Z_0 \delta(\vec{r})]}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} (\vec{R}_i - \vec{r}) d^3\vec{r} \right] \cdot \delta\vec{R}_i \quad (1)$$

Aquí  $Z_i$  es la carga efectiva del ion ubicado en  $\vec{R}_i$ .  $\Delta n(\vec{r})$  es la densidad de carga inducida por la impureza. Lo anterior es válido para cualquier configuración espacial de la interacción metal-impureza (superficie, imperfección, intersticial).

El problema ahora es evaluar  $\Delta n(\vec{r})$ . Esto ha sido discutido en el marco general del formalismo de la funcional densidad<sup>2</sup>, el cual provee un método exacto cuyos resultados pueden ser usados como referencia para modelos particulares. En este trabajo tomamos un modelo simplificado, propuesto por Nagy y colaboradores<sup>3</sup>, cuya ventaja es su analiticidad.

El potencial coulombiano de la impureza,  $-Z_0/r$ , es apantallado por los electrones de valencia del metal, resultando:

$$V(\vec{r}) = -Z_0 \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \frac{4\pi}{q^2 \epsilon(q)}$$

donde  $\epsilon(q)$  es la función dieléctrica.

La densidad inducida puede calcularse entonces a partir de la ecuación Poisson, obteniéndose:

$$\Delta n(r) = -Z_0 \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \left( 1 - \frac{1}{\epsilon(q)} \right)$$

La siguiente forma paramétrica, semiempírica, para la función dieléctrica ha sido propuesta por Nagy y colaboradores<sup>3</sup>:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{3(\omega_p / v_F)^2}{q^2} \frac{1}{1 + 3\lambda(q / 2v_F)^2}$$

donde la velocidad de Fermi  $v_F = (3\pi N_0)^{1/3}$  y la frecuencia de plasma  $\omega_p = (4\pi N_0)^{1/2}$  están dadas en términos de la densidad  $N_0$  de los electrones de valencia del metal. La expresión de Nagy describe

muy bien los resultados experimentales de poder de frenamiento (stopping power) para  $H^+$ .

Obtenemos:

$$\Delta n(r) = \frac{Z_o}{r} \frac{N_o}{\lambda \alpha_+ \alpha_-} \exp(-\alpha_+ r) [\exp(\alpha_- r) - \exp(-\alpha_- r)]$$

$$\text{con } \alpha_{\pm} = \left\{ v_F^2 / 3\lambda \pm \omega_p / (\lambda)^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

El parámetro  $\lambda$  se determina imponiendo la condición de cúspide, según la cual, en la posición donde se ubica la impureza puntual  $Z_o$ , la densidad electrónica,  $n(\bar{r}) = N_o + \Delta n(r)$ , debe verificar:

$$d[\ln n(r)] / dr|_{\bar{r}=0} = -2Z_o$$

Esta condición de cúspide es una consecuencia de la interacción coulombiana entre la impureza y los electrones del metal, y debe ser siempre satisfecha en los cálculos autoconsistentes<sup>3</sup>.

Reemplazando (2) en la ecuación (1), obtenemos:

$$\delta E = - \sum_i \frac{Z_i Z_o}{4\alpha_+ + \alpha_- R_i} [(\alpha_+ + \alpha_-)^2 (\alpha_+ - \alpha_- + 1/R_i) e^{-(\alpha_+ - \alpha_-)R_i} - (\alpha_+ - \alpha_-)^2 (\alpha_+ - \alpha_- + 1/R_i) e^{-(\alpha_+ + \alpha_-)R_i}] \delta R_i \quad (3)$$

Finalmente,  $V_H$  se calcula reemplazando (3) en la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{V_H}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \frac{\delta \Omega}{\delta P} \sum_i \frac{\delta R_i}{\delta \Omega} \frac{\delta E}{\delta R_i} = -K \sum_i \frac{1}{3} \frac{R_i}{\Omega} \frac{\delta E}{\delta R_i} \quad (4)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unitaria del metal y  $K$  es la compresibilidad del mismo.

### III. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados que hemos obtenido en base a las expresiones (3) y (4) para el caso de los elementos bcc V, Nb y Ta. Aceptamos que el Hidrógeno se ubica siempre en los sitios intersticiales tetraédricos de la estructura bcc. Los correspondientes datos experimentales están tomados de la Ref.4.

Tabla 1:

Elemento	$\alpha$ (calculado)	$\alpha$ (experimental)
V	0.209	$0.196 \pm 0.003$
Ta	0.103	$0.154 \pm 0.001$
Nb	0.121	$0.172 \pm 0.001$

### IV. DISCUSIÓN

Los resultados de la Tabla 1 los obtuvimos usando directamente  $Z_i = 5$  y teniendo en cuenta la contribución de todos los vecinos del sitio intersticial. El V es más compacto que los otros dos elementos y por ello es que para este metal resulta un  $\alpha$  mayor. Alternativamente (Tabla 2), hemos calculado el volumen de disolución de Hidrógeno en V y Ta, usando datos experimentales para las frecuencias de plasma<sup>5</sup>. A partir de dichos valores se obtienen cargas efectivas,  $Z_{eff}$ , para los electrones de valencia.

Tabla 2:

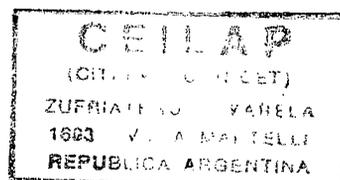
Elemento	$Z_{eff}$	$\alpha$ (calculado)
V	4.82	0.208
Ta	5.81	0.107

Vemos que los resultados de Tabla 1 y 2 coinciden muy bien, lo que indica que  $\alpha$  no es tan dependiente de la carga efectiva, como lo es de las distancias interatómicas del metal solvente. Cálculos similares están siendo realizados para otros metales de transición en los cuales se introducirán aproximaciones más reales para la función dieléctrica.

### REFERENCIAS

1. R. G. Parr y W. Yang, 1989 *Density-Functional Theory of Atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, New York).
2. A. R. Williams y U. Von Barth, *Theory of the inhomogeneous electron gas* (S. Lundqvist y

- N. Mach, Plenum Press, New York) 1983; O. Gunnarsson y R. O. Jones, *Physica Scripta*, 21, 394, 1980; P. Nordlander, J. K. Norskov y F. Besenbacher, *J. Phys. F: Met. Phys.* 16, 1161 (1986); E. Zaremba, L. M. Sander, H. B. Shore y J. H. Rose, *J. Phys. F: Metal Phys.* 7, 1763, (1977).
3. I. Nagy, B. Apagy y K. Landányi, en *Interacción of Charged Particles with Solids and Surfaces*, 1991 (A. Gras-Martí et al., Plenum Press, New York).
4. T. Schober, C. Dieker y R. Feenstra, *J. Phys. F: Met. Phys.* 18, 1119, (1988).
5. H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons* (Springer-Verlag, Berlín), (1980).



Recibido 5/6/96.