

APLICACIÓN DEL MODELO DE JELLIUM EFECTIVO EN EL CALOR DE SOLUCIÓN DE IMPUREZAS HIDROGENOIDES EN SISTEMAS METÁLICOS

M. J. Maresca¹, J. L. Gervasoni², J. O. Sofó² y J. P. Abriata

Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica and Univ. Nac. de Cuyo
(8400) Bariloche- Río Negro
Argentina
e-mail: gervason@cab.cnea.gov.ar

Presentamos un método semiempírico para la evaluación del calor de solución ΔH de un átomo de hidrógeno en un metal en términos de un radio efectivo r_s de la esfera que ocupa un electrón (modelo de jellium) en la región intersticial del metal. El método es aplicado a varios elementos metálicos usando valores de r_s dados en un trabajo previo por los autores. Los resultados obtenidos muestran una tendencia general del ΔH a través de la Tabla Periódica independientemente del grupo del metal solvente (transición, alcalinos, tierras raras, o metales nobles).

We present a semiempirical method for the evaluation of the heat of solution of a hydrogen atom in a metal in terms of the radius r_s for the electron sphere (effective jellium model) in the interstitial region of the metal. This method is applicable through the Periodic Table for transition metals as well as for simple metals, actinides and rare earth metals. The results obtained using the values of r_s established in a previous work by the authors are compared with published experimental data. The simplicity of our method allows for easy applications such as alloy systems.

I. INTRODUCCION

En los últimos años se ha generado un gran auge en el estudio del comportamiento de hidrógeno embebido en metales y aleaciones, no sólo debido al interés básico de este tema en el área de la física del estado sólido, sino también a su importancia tecnológica en metalurgia, en la teoría de aleaciones y en los problemas involucrados con el almacenamiento de hidrógeno como vector de energía⁽¹⁻³⁾.

La necesidad de racionalizar las tendencias observadas y de predecir el comportamiento de la estabilidad de los hidruros metálicos, es particularmente interesante desde el punto de vista tecnológico. Debido a la escasez de trabajos teóricos, se han propuesto varios modelos empíricos y semiempíricos^(4, 5).

En particular Griessen y Driessen⁽⁴⁾, en la búsqueda de una correlación entre el calor de solución estándar ΔH de hidruros metálicos y el menor número posible de parámetros de estructura de bandas del metal huésped, encontraron que los valores experimentales para ΔH obtenidos, ya sea de la variación del plateau de presión o de mediciones calorimétricas de hidruros concentrados, presentan una tendencia que puede ser razonablemente reproducida por la siguiente relación lineal semiempírica:

$$\Delta H_G = n_s/2(\alpha_G \Delta E + \beta_G) \quad (1)$$

donde n_s es el número de electrones por átomo en la banda más baja de conducción de tipo s del metal huésped. Definen $\Delta E_G = E_F - E_s$, con E_F la energía de Fermi y E_s energía para la cual la densidad de estados integrada del metal huésped es igual a $n_s/2$ electrones por átomo. Excepto para los metales alcalinos (para los cuales $n_s=1$) tenemos $n_s \approx 2$ y E_s corresponde aproximadamente al centro de la banda de conducción más baja, puesto que aún para metales de transición esta banda tiene carácter predominantemente s con respecto a los sitios intersticiales ocupados por los átomos de H. α_G y β_G son constantes empíricas, que para el ajuste de la expresión (1) a valores experimentales del calor de solución de un gran número (más de 80) de metales huéspedes, $\alpha_G = 29.62$ kJ/eV mol H y $\beta_G = -122.0$ kJ/mol H para solución estándar a dilución infinita.

Si bien el modelo dado en ref.⁽⁴⁾ predice correctamente la tendencia, la obtención del valor de E_s no siempre es posible de manera rápida y simple, ya que se necesita obtener su valor haciendo uso de la teoría de bandas. En el presente trabajo mostramos que ΔH puede ser evaluado en el marco del modelo de jellium, en términos de un radio efectivo r_s de la esfera que ocupa un electrón en la región intersticial del metal. Este radio efectivo es obtenido a partir de una correlación de r_s con el módulo de bulk del metal huésped. Así, proponemos una relación simple entre el calor de solución ΔH y el radio efec-

¹ Universidad Tecnológica Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

tivo r_s aplicable a través de la tabla periódica e independientemente del grupo del metal huésped.

II. CALCULO DE ΔH Y RESULTADOS

Calculamos ΔH como el cambio en la energía ΔE en la disolución de un átomo de hidrógeno en términos de la teoría funcional densidad⁽¹³⁾.

Con el fin de obtener un comportamiento simple de esta cantidad para diferentes aplicaciones, nosotros obtuvimos el ΔE de un metal por el modelo de jellium cuando se introduce una impureza, mediante un cálculo numérico. Este modelo considera al sólido como un gas uniforme y homogéneo de electrones, con un fondo de carga positiva con la misma densidad electrónica media que el metal: $n_0 = 3/4\pi r_s^{-3}$ de manera de mantener la neutralidad del sistema. Se define r_s como el radio de la esfera ocupada por un electrón en el sólido. Para densidades metálicas su valor varía entre 2 y 5 u.a. Los resultados obtenidos para ΔE son mostrados en la figura 1 para un gran rango de r_s . Para grandes valores de r_s , ΔE tiende correctamente a la energía total del ión negativo H^- , específicamente -14.36 eV.

Calculamos dicho $\Delta E_{\text{sistema}}$ con el programa de cálculo numérico que usa el modelo de jellium efectivo donde la variación de energía total del sistema puede representarse razonablemente bien por medio de la expresión:

$$\Delta E = \Delta T + \Delta E_e + \Delta E_{xc} \quad (2)$$

siendo T la energía cinética del sistema no interactuante del gas de electrones del metal huésped, E_{xc} la energía de correlación e intercambio y E_e la energía electrostática clásica. En la figura 2 comparamos los valores experimentales del calor de solución del hidrógeno en varios elementos metálicos con el nuestro a partir de ΔE . Usamos valores de r_s obtenidos de un paper previo⁽¹⁴⁾ a partir de propiedades cohesivas del metal huésped que caracterizan los diferentes elementos de la Tabla Periódica. Este r_s efectivo tiene en cuenta los electrones d deslocalizados y puede ser obtenido a partir de valores experimentales del módulo bulk. En esta figura, la línea sólida representa nuestros valores calculados, adecuadamente cambiados por un valor que tiene en cuenta la energía de formación del átomo de hidrógeno, la mitad de la energía de disociación de la molécula de hidrógeno, y una contribución adicional que presumimos relacionada parcialmente al valor promedio de la energía de deformación sobre los elementos metálicos considerados y también alguna insuficiencia del modelo de jellium adoptado.

Una característica importante de esta correlación es que el calor de solución del hidrógeno es muy bien descrito por la misma, independientemente del grupo del metal huésped.

Es interesante notar que los valores de ΔE_G obtenidos por Griessen y Driessen⁽⁴⁾ también muestran una correlación con nuestros r_s efectivos, esto se observa en la figura 3, es destacable que ambos modelos, el de Griessen y Driessen⁽⁴⁾ y el nuestro describen razonablemente bien el comportamiento del ΔH en términos de nuestro r_s efectivo.

III. CONCLUSIONES

En este trabajo, la correlación propuesta es una forma clara y simple de obtener el calor de solución en términos del parámetro efectivo r_s obtenido a partir del módulo de bulk⁽¹⁴⁾, este comportamiento es válido a través de toda la tabla periódica, independientemente del metal huésped.

Es importante tener en cuenta que lo graficado en la figura 2 no es válido cuando los valores de r_s están relacionados a los átomos de valencia o cuando se usa la frecuencia de plasma correspondiente. A partir de nuestros resultados, llega a ser claro que la física principal detrás del calor de solución del hidrógeno en metales está relacionada a la densidad de carga efectiva en los sitios intersticiales de todos los elementos de la Tabla Periódica. La principal contribución de esta densidad la hacen los electrones s y p en los metales simples, con un aporte adicional de los electrones d de valencia en el caso de los metales de transición.

Para concluir proponemos un comportamiento global como una función de r_s para el calor de solución de hidrógeno en metales a través de la Tabla Periódica. Las diferencias entre algún elemento particular y este comportamiento general debe ser corregido debido a los efectos no considerados aquí, como por ejemplo los asociados a la energía de deformación o a la interacción del núcleo-hidrógeno.

Es un método simple y puede usarse ventajosamente cuando no es posible realizar cálculos *ad-initio*.

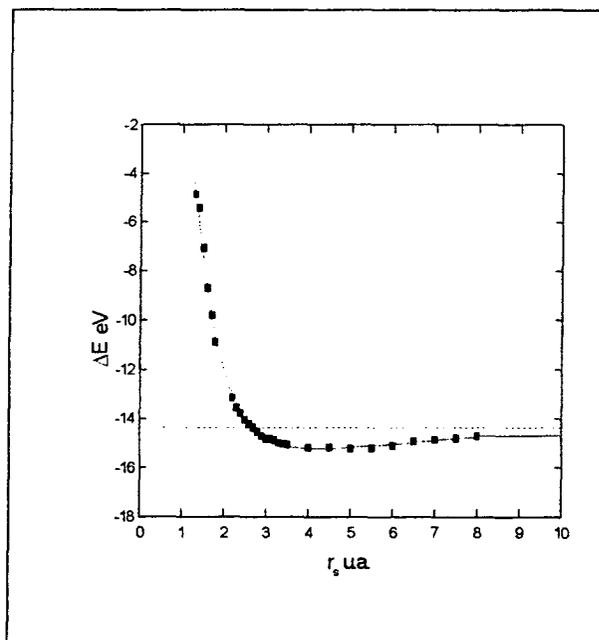


FIGURA 1: Variación de la energía del sistema ΔE como una función del parámetro característico r_s del jellium

