

等效介质理论在氢-金属系统中的应用

林肇华

(福建师范大学物理系)

近十年来发展起来的等效介质理论 (EMT), 可以定性地, 甚至在许多情况下可以定量地说明氢-金属系统的现象和特性, 例如氢在金属表面上的化学吸附, 金属中间隙氢原子的溶解热, 金属缺陷对氢原子的俘获与排斥, 金属中氢原子之间的相互作用, 氢原子在金属中的扩散位垒等等. 本文根据该理论及其和实验的比较, 讨论了氢原子与金属之间的相互作用和有关现象.

许多金属能从氢气中直接吸收氢. 这些氢原子大部分处于金属中原子间隙位置. 氢与金属之间的相互作用一直是令人感兴趣的问题之一. 这一方面是由于氢-金属系统本身具有一些独特的性质和现象. 例如, 氢在金属中具有高的原子比和高的迁移率, 氢-金属系统具有反常的电子输运特性和反常的同位素效应等等, 而且氢能源的开发和进展令人瞩目. 另一方面则是由于氢是最小的原子, 氢-金属系统是气-固相系统中的一种最简单的典型系统, 在理论上具有一定的意义. 同时, 氢与金属的相互作用机制的研究对于理解某些金属的催化作用和脆化过程也是极为重要的. 本文将根据最近十年来逐渐发展和改进的等效介质理论, 讨论氢和金属相互作用的理论图象, 以进一步理解氢-金属系统的若干现象的内在的物理实质.

一、等效介质理论^[1-9]

等效介质理论是建立在密度泛函理论的基础上的一种计算复杂的低对称性系统能量的简单而有效的方法. 这些低对称性系统, 在理论计算上用目前的固体电子论还很难处理. 等效介质理论的基本思想是, 根据能量的密度泛函函数的变分特性, 系统基态能量相对于电子密度的变化是比较稳定的, 因而可以利用某个适当的高对称性系统, 去等效一个低对称性的实际系统. 等效系统由于其高对称性, 易于利用已

有的理论方法进行计算处理, 因此可以近似地给出所等效的实际系统的能量, 进而可以讨论许多有关的物理现象和性质. 例如, 对于金属系统, 我们可以用适当的均匀电子气作为等效介质体. 在计算金属中 \mathbf{R} 处杂质原子和金属的相互作用时, 杂质原子在金属中的置入能, 作为初级近似, 可直接取为该杂质原子在一电子密度为 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$ 的均匀电子气中的置入能, 即

$$\Delta\tilde{E}(\mathbf{R}) = \Delta E^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})]. \quad (1)$$

这里 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$ 是杂质原子所在处的金属电子密度平均值. 考虑杂质原子和金属之间相互作用的若干高一级近似修正项之后, 则有

$$\Delta\tilde{E}(\mathbf{R}) = \Delta E^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})] + \Delta E_v(\mathbf{R}) + \Delta E_c(\mathbf{R}) + \Delta E^{\text{hyb}}(\mathbf{R}). \quad (2)$$

(2) 式是加了修正之后的等效介质理论的基本公式. 对于等效介质理论, 该式第一项 $\Delta E^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})]$ 是杂质原子和金属之间的主要相互作用——原子电子态与周围金属电子态之间的轨道杂化和正交化的贡献, 它还包括杂质原子和金属之间静电相互作用的修正贡献; $\Delta E_v(\mathbf{R})$ 是反映与实际金属不均匀性有关的静电相互作用贡献; $\Delta E_c(\mathbf{R})$ 则是由于金属原子实电子态和杂质原子电子态之间正交化所引起的动能排斥效应贡献; $\Delta E^{\text{hyb}}(\mathbf{R})$ 是在过渡金属情况下, 金属费米能级附近的 d 带电子态和杂质原子电子态之间的共价杂化贡献. 对于等效介质理论, 这三项都是小的修正项.

因此, 利用等效介质理论时, 首先一般是根

据杂质原子的 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 特性曲线和所研究的金属的电子密度分布 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$ 进行讨论。然后,针对具体问题进一步讨论有关的修正项的影响。原子在各种电子密度 \bar{n}_0 的均匀电子气中的有效置入能 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 是特征性的,可以从理论上计算得出。对于象氢原子这样的活性原子, $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 具有一个明显的极小值(图1)。极小值所对应的金属电子密度则是原子所倾向处于的最佳电子密度 $\bar{n}_{0,\text{opt}}$ 。对于氢原子, $\bar{n}_{0,\text{opt}} = 0.01 a_0^{-3}$, a_0 是玻尔半径。显然,要应用等效介质理论,首先还必须知道具体金属的电子密度分布 $n_0(\mathbf{R})$ (或 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$)。对于金属来讲,经验表明直接利用自由状态下金属原子电子云分布的叠加而获得的金属电子分布,是一个很好的近似^[9]。其大致的分布如图2(b)所

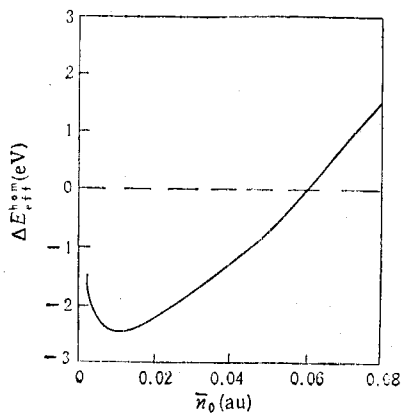


图1 氢原子的 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[n_0]$ 特征曲线^[12]
(其中平均电子密度 \bar{n}_0 取原子单位 a_0^{-3} , a_0 是玻尔半径)

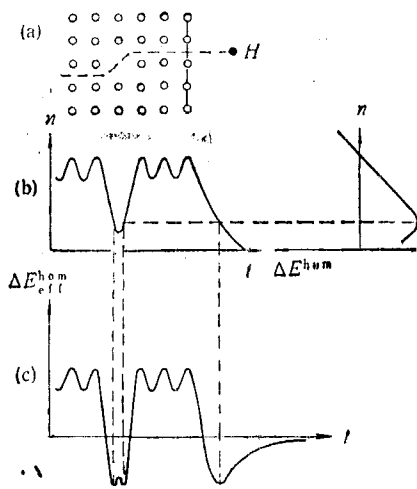


图2 氢原子在金属内外的能量示意图

示。由图可见,金属中金属原子处的电子密度最大,原子间隙处电子密度是一些极小值,而空位缺陷处的电子密度可以是非常低的。同时可以看出金属外紧挨表面的附近仍有电子分布。当一个氢原子从很远处移近金属并置入金属[例如象图2(a)那样]时,其相应的置入能变化如图2(c)所示。

二、氢原子在金属表面的化学吸附^[10-13]

由图2可见,在氢原子移近金属表面的途中,总有某个位置,其金属电子密度等于氢原子的最佳密度值 $n_{0,\text{opt}}$ 。该位置上的氢原子的置入能 $\Delta \tilde{E}$ 为最小,即结合能最大,因而此位置上氢原子处于某种稳定的结合状态。这一状态正是氢原子在金属表面的化学吸附状态,也是表面物理和物理化学领域中人们极感兴趣的一种状态。此状态下的氢原子结合能也就是氢原子的化学吸附能。

1. 不同金属的表面化学吸附作用

作为初级近似,等效介质理论认为,杂质原子的置入能为 $\Delta \tilde{E}(\mathbf{R}) = \Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})]$ 。因而,对于同一种杂质原子(例如氢原子),不管是什么金属,也不管是金属的什么样表面,原子的化学吸附能原则上应当是相同的。如果以置入能形式反映原子化学吸附能(注意,置入能越大,吸附能越小),则均为 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_{0,\text{opt}}]$,如图3中的虚线所示。当然,由于不同金属以及金属的不同表面,其表面电子密度分布状况是不同的,因而化学吸附键长,即原子离金属表面的距离将是不同的。

但是,实验研究表明,即便是化学吸附能,不同金属也是不同的,尽管这种差别并不是很大(见图3中“□”指示的数据点)。可见,必须考虑修正项对化学吸附能的贡献,特别是过渡金属情况下的d带共价杂化作用的贡献。文献[4]计算了3d,4d和5d过渡金属系列的每种金属的低密勒指数(原子密集)表面的氢原子化学吸附能(以原子置入能形式)。所获得的化学吸附能包括了d带杂化项 ΔE^{hyb} 的影响, $\Delta \tilde{E} =$

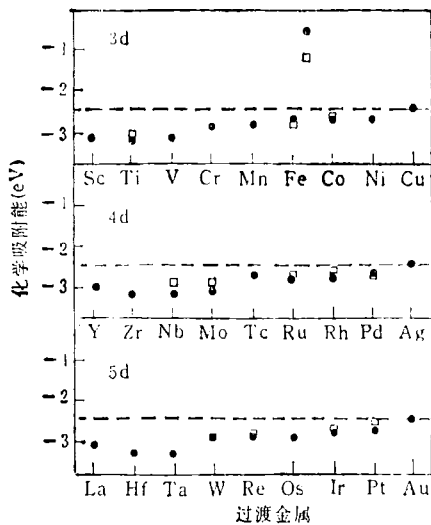


图3 氢原子在各过渡金属最密集表面上的化学吸附能的计算值和实验值比较^[4]

$\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_{\text{opt}}] + \Delta E^{\text{hyb}}$ (见图3中用“●”表示的数据点)。由图3可以看出,理论结果与实验值在定量上可以很好地吻合。总的说来,对于各过渡金属系列,随原子序数的增大,金属的氢原子化学吸附能逐渐降低(原子置入能逐渐上升)。这主要是由于d带杂化项中电子填充率 f_d 增大引起的,它意味着氢原子的1s电子和金属d电子的反键合轨道越来越多地被充填。

C. M. Varma 等人^[10]和 J. P. Muscat^[11]也曾得出类似的结论。

2. 表面化学吸附的各向异性

金属的不同表面具有不同的化学吸附特性,这是因为金属不同表面外的电子密度分布是不同的。图4表示氢原子在Ni金属的(111)表面和(110)表面外的平行于表面的等能面分布。表1列出了氢原子在Ni金属的(111)和(100)表面外化学吸附键长和垂直振动频率,它们主要取决于 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 和 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$ 的分布。由表1可见,其数值上理论与实验很一致。同时,这也表明在金属的不同表面吸附的氢原子,其状态是不同的。氢原子的表面扩散势垒很低,氢原子基本上是非局域的。原子的运动可以用布洛赫波描述,能量形成一个能带^[13]。

表1 金属Ni的不同表面氢原子化学吸附键长及垂直振动(简谐振动)频率^[4]

Ni 金属表面	氢原子的配位数	键长 (Å)		垂直振动频率 (meV)	
		理论值	实验值	理论值	实验值
(100)	4	1.91			74
(111)	3	1.81	1.84 ^[12]	131	139 ^[12]

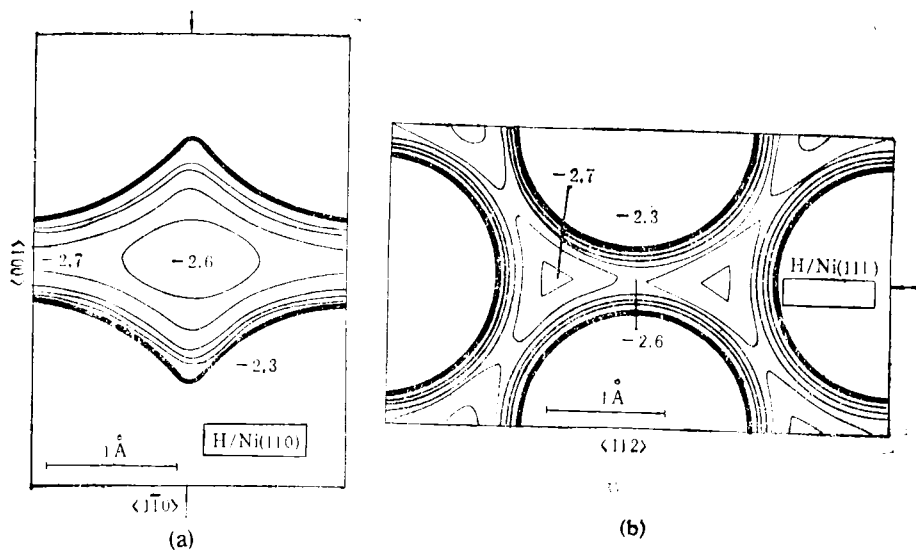


图4 Ni金属的(111)和(110)表面外平行于表面的氢原子等能面分布

三、氢原子在金属中的溶解热^[14-20]

金属中的氢原子，大部分是处于金属原子间隙的位置上。显然，一旦氢原子处于金属之内，它便失去了它在金属之外所具有的移动自由。金属中氢原子是不能随意移动至置入能最低的一些位置（例如下面将要谈到的空位缺陷及某些稀疏结构区域），它们大多处于金属原子间隙处置入能极小位置，呈某种亚稳结合状态。

金属中间隙氢原子的置入能，主要仍然是 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})]$ 。对于大部分金属，其原子间隙处的电子密度一般仍比氢原子的最佳密度值 \bar{n}_{0p} 高，因而 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$ 与 $\bar{n}_0(\mathbf{R})$ 的关系基本上成线性关系，如图 1 中高密度一侧的 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 关系。间隙处电子密度越大的金属，其氢原子的置入能 $\Delta \tilde{E}$ 越高，原子的结合能越小。

但是，与在表面外的化学状态比较，由于金属原子是密集的，因此原子实电子云的动能排斥效应 $\Delta E_c(\mathbf{R})$ 的贡献不可忽略，而间隙氢原子的出现，势必在其周围引起某种晶格畸变。所以必须考虑局域晶格畸变能的影响^[15,6]，氢原子的置入能应当取文献 [6] 中的(40)式的形式：

$$\Delta \tilde{E}(\mathbf{R}) = \Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})] + \Delta E_c(\mathbf{R}) + \Delta E_{\text{hyb}}(\mathbf{R}) + \Delta E_1(\mathbf{R}),$$

式中 $\Delta E_1(\mathbf{R})$ 可以近似地根据弹性连续介质理论由金属的弹性参数计算获得^[15,6]。图 5 示出了等效介质理论计算结果 (●— $\Delta \tilde{E}$, △— $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$) 与实验结果(□)的比较。图 5 中的实验值是氢溶解热的观测值和氢分子结合能 (2.26 eV) 的半值之和。由图 5 可以看出，理论与实验符合得较好。特别是在 4d 和 5d 过渡金属的中间部分都存在一个明显的极大，以及左边原子序数较小的金属的结合能较大。

图 5 表明， $\Delta \tilde{E}$ 的变化趋势在相当大程度上决定于 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$ 。对于间隙氢原子， $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$ 随间隙处金属电子密度 \bar{n}_0 的增加而线性地增大。过渡金属系列的中部金属具有半满 d 带，其原子间结合力最大，原子比较密集，因而间隙处电子密度较高，因此形成中间这一部分金属 $\Delta \tilde{E}$

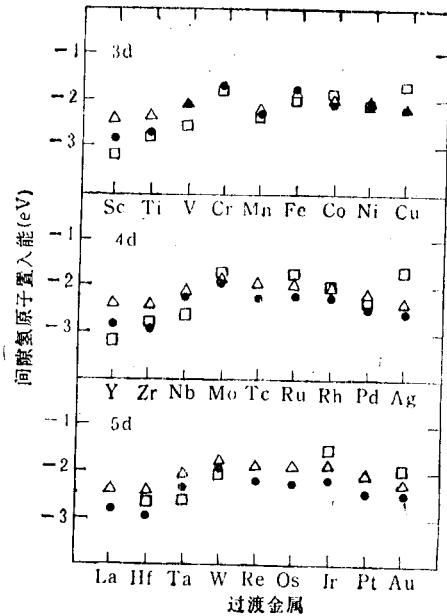


图 5 间隙氢原子在过渡金属中置入能的理论计算值和实验值比较^[17]

具有极大倾向。但是，对于 3d 过渡金属，其中间金属 Mn, Fe, Co, Ni 具有磁性，磁性原子之间的相互作用，倾向于使原子间距变得较大，间隙处电子密度降低，因此 3d 过渡金属系列的 $\Delta \tilde{E}$ 在中部极大的趋势不大明显。由等效介质理论的讨论可知^[15,6]， $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 曲线的高密度一侧主要是取决于电子动能排斥效应，所以该效应将对氢的溶解热起决定性作用。对于过渡金属系列的原子序数较小的金属， ΔE_{hyb} 贡献较大，因而置入能较低。其原因正是上面讨论化学吸附能时提到的 d 带填充率 f_d 较小所致。

平衡状态下间隙氢原子在金属晶格中的位置是在电子密度尽可能低的地方。这意味着对于 fcc 晶体，氢原子典型位置应是八面体间隙；而对于 bcc 和 hcp 晶体，则应处于四面体间隙位置。这与实验观测的结果^[16]一致。不过，氢原子的零点运动可能会使情况略有不同^[17]。

由于氢原子置入能主要是 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$ ，因此金属的电子密度分布情况直接决定置入能的分布，从而决定了氢原子在金属中扩散的特点。例

如，比较稀疏的晶格结构的电子密度变化不那么激烈，其氢原子的扩散系数要比密集的晶体高。这可以解释为什么在 bcc 结构的晶体中氢原子扩散系数高于 fcc 结构的金属^[19,20]。应当指出，晶格畸变对于氢原子的扩散过程有很大影响，有时甚至会出现与上述讨论的一般情况不同的结果。

由弹性理论的计算得出，在同一过渡金属系列中，原子序数较小的金属，间隙氢原子所引起的局域晶格畸变较小。这是因为这些金属中间隙处电子密度较小，氢原子置入能较低，因而排斥周围金属原子的倾向不那么强。计算还表明，在同一过渡金属系列中，原子序数较小的金属的 ΔE^{hyd} 影响较大，它使间隙氢原子更稳定。这是由于这些金属的 d 带电子填充率 f_d 较小而引起的结果。

四、金属中缺陷对氢原子的作用^[21,22]

从等效介质理论可以得出这样一条简单规则：金属中电子密度的任何降低都有利于氢原子结合的稳定性。事实上，这样的规则不仅适用于前面讨论的间隙氢原子情况，而且可以推广到一些更为复杂的系统或情况。例如，任何有利于金属电子密度降低的缺陷(如空隙、空位、比母体原子小的替代式杂质以及空隙式或替代式杂质引起的局域晶格畸变等)，都有利于降低氢原子的置入能，使氢原子在这些部位的结合更为稳定。这样的缺陷无疑将成为氢原子的俘获中心。位错和垛层错的俘获能较小^[8]，而空隙或空位可以有较大的俘获能。反之，若替代式杂质引起金属电子密度增大，则其附近区域将排斥氢原子^[15,21]。

空隙和空位中心处的金属电子密度通常比氢原子最佳密度值还低，其结果将使所俘获的氢原子并不是处于这些中心处^[8]，而是处在中心旁边的某些位置上[如图 2(c) 所示]。氢原子在空隙或空位中的状态很类似于在金属表面外的化学吸附状态。缺陷的俘获能可以定义为间隙处和缺陷处的最小置入能之差，也可以定

物理

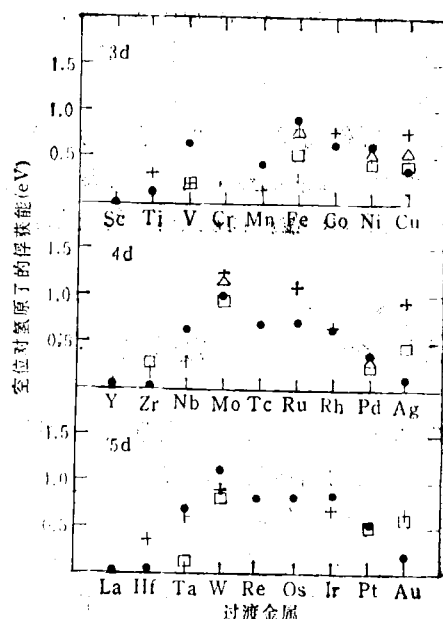


图 6 过渡金属中空位的氢原子俘获能的计算值和实验值比较^[14]

义为氢原子溶解热与化学吸附能之差。图 6 示出了实验测量和理论计算的结果比较。可以再次看出，等效介质理论与实验观测结果一致。它能很好地说明俘获能的变化趋势。由于化学吸附能变化小，因此这种变化趋势主要是由溶解热变化趋势所决定。

空隙和空位中心的电子密度低于氢原子最佳密度值的另一个重要结果是，这些缺陷中可能有不只一个氢原子。例如，fcc 金属晶体的空位缺陷可以有 6 个氢原子，分别处于围绕空位中心的八面体位置上。缺陷中的这些氢原子彼此之间存在相互作用，因而氢原子在缺陷中的结合能与缺陷中氢原子的数目有关。氢原子之间相互作用是彼此排斥的，所以实际上缺陷中的氢原子也并不真正处于电子密度等于最佳密度值的位置，而是更靠近金属原子处。

由于缺陷中氢原子可以有不止一个的等价位置，因而单个氢原子可以容易地在缺陷中移动。因为氢原子质量很小，它在空位中将表现出量子行为^[22]。单个氢原子在空位中可以处于

基态位置(如 Ni 金属中空位的八面体位置)和激发态位置(如 Ni 金属空位中的四面体位置)、基态和激发态的氢原子都是非局域性的,但是它们的分布几率是不同的。从基态激发到激发态的现象可以作为晶格位置随温度的变化而观察到,所涉及的激活能是非常小的,典型数值是 10 meV。在 Ni 金属情况下,激活能约为 33 meV。

五、金属氧化物的形成^[23,24]

由本文第二部分可见,间隙氢原子将在金属内引起一定的晶格畸变。对于大部分金属来讲,氢原子倾向于将周围的金属原子推开,出现局部晶格膨胀现象。这需要一定的能量以克服金属原子之间的键合能。不过,两个相邻的间隙氢原子引起的晶格畸变,将比它们相隔较远情况下引起的要小,因而所需要的能量也较小,从能量上来讲这是有利的。所以金属中间隙氢原子之间可以通过晶格畸变而存在着某种间接的相互作用。

由此可见,研究氢原子与金属结合形成金属氧化物问题时,重要的是要考虑氢原子周围金属晶格的畸变,这必然要涉及到金属原子之间的相互作用问题。考虑金属原子之间的相互作用,最简单的是采取最近邻中心力模型,并采用简谐近似。有兴趣的读者可以参考 B. Chakraborty 等人^[23]对此进行的一些计算。

等效介质理论的出发点是氢原子在适当密度的等效的均匀电子气中的置入能 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 。所以,理论比较简单,计算也比较容易,并且对具体金属的其他特性(包括对称性)没有什么特别要求。

但是,对于一些现象,例如金属的某些性质的变化趋势,只考虑 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}[\bar{n}_0(\mathbf{R})]$ 项是不能完全说明的。此时,在过渡金属情形下,d 电子的杂化作用 ΔE^{hyb} 变得重要起来。可以看到 d 带电子填充率 f_d 是过渡金属的一个非常重要的参数。

此外,氢原子与金属晶格的耦合也是很重

要的。这不仅在上述的氢原子溶解热和金属中氢原子相互作用上有所表现,而且看来金属氢氧化物的形成也与其密切相关。氢原子的扩散很大程度上决定于金属晶格畸变导致氢原子周围的势垒变化。

上述氢原子和金属相互作用的理论图象,同样适用于 O, N, C, F, Cl 等原子,因为这些原子的 $\Delta E^{\text{hom}}[\bar{n}_0]$ 具有和氢原子类似的特点。

加拿大多伦多大学金属氧化物研究中心主任 F. D. Manchester 教授曾详细阅读过本文英文稿,并进行了有益的讨论,特此表示感谢。

- [1] J. K. Norskov and N. D. Lang, *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 2131.
- [2] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 1564.
- [3] J. K. Norskov, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 2875.
- [4] P. Nordlander et al., *Surf. Sci.*, **136**(1984), 59.
- [5] K. W. Jacobsen et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 423.
- [6] 林肇华,物理学进展,(待发表).
- [7] O. K. Andersen, in: *The Electronic Structure of Complex Systems*, NATO Advanced Study Institute, Eds. W. Temmerman and P. Phariseau, plenum, New York, (1982).
- [8] F. Besenbacher et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **7/8**(1985), 55.
- [9] J. K. Norskov, *Physics B*, **127**(1984), 193.
- [10] C. M. Varma and A. J. Wilson, *Phys. Rev. B*, **22** (1980), 3795.
- [11] J. P. Muscat, *Surf. Sci.*, **110**(1981), 389.
- [12] K. Christman et al., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 4169.
- [13] M. J. Puska et al., *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1081.
- [14] R. DiFoggio and R. Gomer, *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 3490.
- [15] P. Nordlander et al., *J. Phys. F*, **18**(1986), 1161.
- [16] R. B. McLellan and C. G. Harkins, *Mater. Sci. Eng.*, **18**(1975), 5.
- [17] H. D. Cartanjen, *Phys. Status Solidi A*, **59**(1980), 11.
- [18] M. J. Puska and R. M. Nieminen, *Surf. Sci.*, **157** (1985), 413.
- [19] J. Völkl and G. Alefeld, in: *Diffusion in Solids, Recent Developments*, eds. A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, New York, (1975), 231.
- [20] H. Katsuta and R. B. McLellan, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**(1979), 845.
- [21] P. Jena, R. M. Nieminen, M. J. Puska and M. Manninen, *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 7612.
- [22] F. Besenbacher, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 852.
- [23] B. Chakraborty et al., *Surf. Sci.*, **152/153**(1985), 660.
- [24] M. J. Puska et al., *Phys. Rev. B*, **24**(1980), 3037.