

OBLICZENIA *AB INITIO*: ODDZIAŁYWANIE WODORU Z ATOMEM TANTALU

A. Tomaszewska, Z. M. Stępień

Instytut Fizyki, Akademia im. J.Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,

STRESZCZENIE

Reakcje wodoru z atomami tantalu zachodzące w zewnętrznym polu elektrycznym prowadzące do powstania mono-, dwu i trójwodorków badano metodami chemii kwantowej w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT).

Obliczono wielkości charakteryzujące molekułę TaH_x ($x=1,2,3$) w stanie podstawowym, takie jak: energię wiązania, moment dipolowy i potencjały jonizacyjne jak również zaproponowano najbardziej korzystne z punktu widzenia energetycznego schematy reakcji syntezy tych związków. Znaleziono „krytyczne” wartości natężeń pól elektrycznych, w których powyższe molekuły dysocjują.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że molekuły TaH_x mogą istnieć swobodnie.

WSTĘP

Badania układów wodór /metal przejściowy od wielu lat cieszą się dużym zainteresowaniem z uwagi na ciekawe z punktu widzenia poznawczego zjawiska towarzyszące adsorpcji tego gazu na powierzchni, jak również ze względu na możliwości zastosowań technologicznych. Na plan pierwszy wysuwają się procesy katalityczne, w których wodór odgrywa rolę bądź reagentu, bądź jednego z produktów reakcji. Łatwość, z jaką wodór jest adsorbowany przez metale przejściowe, szczególnie przez pallad sprawia, że są one stosowane jako akumulatory wodoru.

Oddziaływanie wodoru z metalem zachodzące w obecności pola elektrycznego jest ciekawe o tyle, że skutkiem takiego procesu jest zwykle synteza związku, który w normalnych warunkach nie powstaje. Jako przykład wymienić należy tutaj wodorki metali przejściowych i ich jony [1].

W niniejszej pracy podjęto próbę zbadania w oparciu o metody chemii kwantowej procesu oddziaływania wodoru z atomem tantalu w obecności pól elektrycznych o natężeniach kilkudziesięciu woltów na nanometr.

METODA BADAŃ

Przy prowadzeniu obliczeń wykorzystano pakiet obliczeniowy Gaussian 98 [2]. Obliczenia wykonywano w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT), która jest uważana za najbardziej wiarygodną w odniesieniu do badań własności metali [3], przy czym wkład energii wymiennie- korelacyjnej do całkowitej energii układu obliczono wykorzystując przybliżenie B3LYP [4]. Funkcjonał B3LYP należy do przybliżeń hybrydowych, w którym człon wymiennie- korelacyjny jest kombinacją liniową członu wymiennego z teorii Hartree- Focka oraz członu wymiennie- korelacyjnego z teorii DFT:

$$A * E_x^{Slater} + (1 - A) * E_x^{HF} + B * \Delta E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + C * \Delta E_c^{non-local}$$

W powyższym wyrażeniu $\Delta E_c^{non-local}$ jest członem korelacyjnym Lee-Younga-Parra [5], natomiast E_c^{VWN} jest energią wymienną opisaną przez Vosko, Wilk i Nusair w pracy [6].

Stałe A, B, C zostały znalezione na drodze dopasowania do 56 energii atomizacji.

DYSKUSJA WYNIKÓW I KONKLUZJE

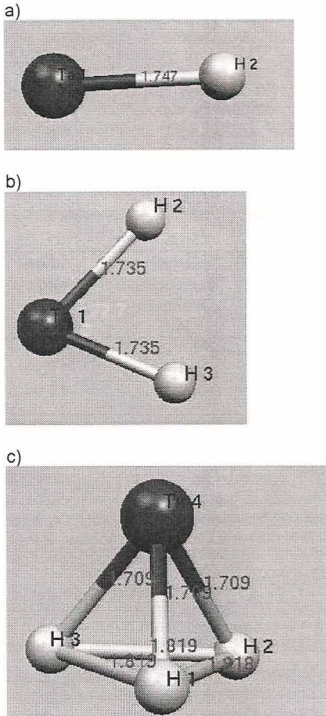
W widmie desorpcji połowej wodoru z powierzchni tantalu znaleziono oprócz jonów H^+ , H_2^+ , H_3^+ , Ta^{3+} i Ta^{2+} także zjonizowane cząsteczki wodorków tantalu TaH^{2+} , TaH_2^{2+} i TaH_3^{2+} [7-8], przy czym jony wodorków przestawały być rejestrowane w polach wyższych niż 40 V/nm.

W związku z powyższym faktem postawić można pytanie, czy w tak silnych polach elektrycznych molekuly wodorków tantalu TaH_x ($x=1,2,3$) są stabilne?

W pierwszym etapie badań oszacowano wielkości charakteryzujące cząsteczkę wodorku tantalu, takie jak: energia wiązania przypadająca na jeden atom wodoru, potencjały jonizacyjne oraz momenty dipolowe. Wartości te zebrano w tabeli 1, natomiast na rys.1 przedstawiono geometrię powyższych molekuł. Równowagowa geometria została znaleziona metoda optymalizacji po wszystkich niezależnych współrzędnych wewnętrznych, tj. długościach wiązań, kątach walencyjnych i kątach torsyjnych.

Tabela1. Własności wodorków tantalu w stanie podstawowym (oszacowane metodą DFT)

wodorek	Energia wiązania wodoru (eV)	Energia całkowita (hartree)	Pierwszy potencjał jonizacyjny (eV)	Drugi potencjał jonizacyjny (eV)	Moment dipolowy (debaj)
TaH	-2.63	-58.15	6.56	16.05	1.14
TaH ₂	-3.34	-58.76	7.47	14.62	2.74
TaH ₃	-3.42	-59.36	7.47	21.95	3.40



Rysunek 1. Geometria molekuł TaH_x ($x=1,2,3$) w stanie podstawowym a) TaH , b) TaH_2 , c) TaH_3

Energję wiązania wodoru w molekule TaH_x obliczono w następujący sposób:

$$E_b = \{E_c(TaH_x) - [E_c(Ta) + xE_c(H)]\} / x \quad x = 1,2,3,4$$

gdzie $E_c(TaH_x)$ oznacza całkowitą energję rozważanej molekuly, natomiast $E_c(Ta)$ i $E_c(H)$ są energiami całkowitymi reagujących ze sobą atomu tantalum i atomu (atomów) wodoru.

Z przedstawionych w tabeli danych wynika, że energia wiązania wodoru w molekule TaH_x zmniejsza się ze wzrostem ilości atomów wodoru wchodzących w skład cząsteczki. Molekuły takie mogą istnieć swobodnie w przestrzeni pod nieobecność pola elektrycznego.

W tabeli 2 przytoczone zostały zaczerpnięte z pracy [9] wyniki obliczeń własności molekuł TaH_x metodą pola samouzgodnionego w połączeniu z metodą kombinacji liniowych orbitali atomowych (SCF LCAO MO) opartymi na teorii Hartree- Focka.

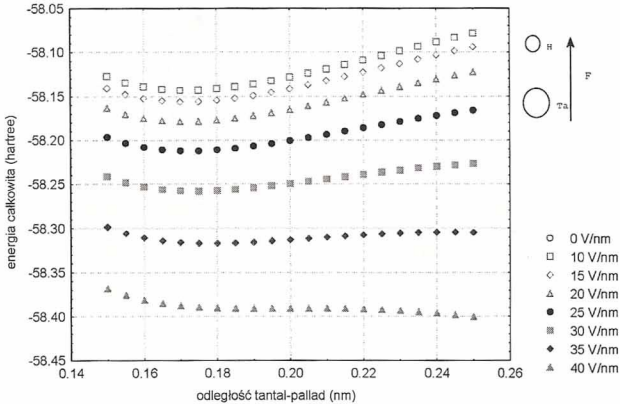
Tabela 2. Własności wodorków tantalum w stanie podstawowym, oszacowane metodą Hartree- Focka (źródło [9])

Wodorek	Energia całkowita (hartree)	Pierwszy potencjał jonizacyjny (eV)	Drugi potencjał jonizacyjny (eV)	Moment dipolowy (debaj)
TaH	-57.74	6.93	14.20	2.16
TaH ₂	-58.33	8.29	14.84	2.03
TaH ₃	-58.48	7.21	17.24	4.71

Porównując wyniki całkowitej energii molekuł TaH_x , zamieszczone w tabelach 1 i 2 okazuje się, że zastosowanie metody DFT prowadzi do mniejszych wartości, a co za tym idzie metoda funkcjonału gęstości jest bardziej wiarygodna w odniesieniu do związków wodoru z metalami niż metoda Hartree- Focka.

Dalsze etapy badań prowadzono w kierunku ustalenia wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na geometrię cząsteczek wodorków tantalum.

W przypadku molekuly TaH badano zależność całkowitej energii układu w funkcji odległości tantal- wodor, uwzględniając wpływ pól elektrycznych o natężeniach w zakresie 0-40 V/nm (rys2). Kierunek i zwrot pola elektrycznego był zgodny z kierunkiem i zwrotem momentu dipolowego.



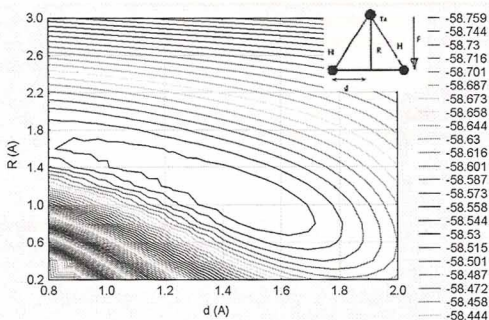
Rysunek 2. Zależność energii układu wodór- tantal w funkcji odległości.

Z rys 2 wynika, że:

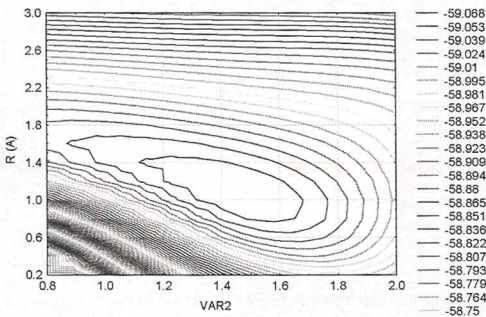
- w przypadku braku zewnętrznego pola elektrycznego równowagowa odległość tantal- wodór wynosi 0.175 \AA , co jest zgodne z wartością znaną na drodze optymalizacji geometrii,
- w polach o natężeniach 10- 35 V/nm molekula TaH jest stabilna, przy czym długość wiązania tantal- wodór zasadniczo nie zmienia się,
- w polu o natężeniu 40 V/nm molekula TaH dysocjuje.

W przypadku molekuly TaH_2 badano zależność energii układu w funkcji dwóch współrzędnych wewnętrznych: połowy odległości wodór-wodór (d) oraz odległości pomiędzy atomem tantalum a środkiem masy układu wodór- wodór (R) przy kilku zadanych wartościach zewnętrznego pola elektrycznego, przy czym podobnie jak w poprzednim przypadku kierunek i zwrot wektora pola elektrycznego był zgodny z kierunkiem i zwrotem momentu dipolowego cząsteczki. Wyznaczone hiperpowierzchnie energii potencjalnej TaH_2 przedstawiono na rys.3, natomiast tabeli 3 zebrano obliczone w zależności od natężenia przyłożonego pola, wartości parametrów d i R . Na podstawie zebranych danych prześledzono wpływ pola elektrycznego na długość wiązania wodór- tantal (r) i wartość kąta między wiązaniami (α).

a)



b)



Rysunek 3. Hiperpowierzchnie energii potencjalnej układu TaH_2 a) $F=0V/nm$, b) $F=40 V/nm$

Tabela 3. Wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na geometrię molekuly TaH_2

Pole (V/nm)	d (Å)	R (Å)	r (Å)	α (deg)
0	0.9	1.5	1.75	61.9
10	1.0	1.5	1.80	67.4
20	1.0	1.5	1.80	67.4
30	1.2	1.3	1.77	85.4
40	1.3	1.2	1.77	94.6

W zakresie pól 0 - 20 V/nm wzrost natężenia pola powoduje wydłużenie wiązania tantal - wodór, w polach wyższych niż 20 V/nm wzrost natężenia pola wydaje się nie wpływać na długość wiązania, natomiast kąt między wiązaniami systematycznie wzrasta w rozważanym zakresie natężeń pól. Należy podkreślić, że w polu o natężeniu 40 V/nm molekula TaH₂ jest wciąż stabilna.

Chociaż wyniki naszych obliczeń wskazują na to, że cząsteczki wodorków tantalu istnieją swobodnie w przestrzeni to zgodnie z ogólnie przyjętymi definicjami wodorek metalu jest definiowany jako związek, w którym wodór obsadza lukę w sieci krystalicznej metalu [10]. Zgodnie z tym rozumieniem pojęcia wodorku należałoby jeszcze rozważyć proces adsorpcji wodoru na powierzchni kryształu palladu i późniejszą jego dyfuzję w głąb sieci krystalicznej prowadzącą do powstania wodorku, co będzie przedmiotem naszych dalszych badań.

Tabela 4. Reakcje syntezy wodorków tantalu.

wodorek	Sposób obliczenia $\Delta E = E_p - E_s$	ΔE (eV)
TaH	$\Delta E = E(\text{TaH}) - [E(\text{Ta}) + E(\text{H})]$	-2.631
TaH ₂	$\Delta E = E(\text{TaH}_2) - [E(\text{Ta}) + E(\text{H}_2)]$	-0.400
	$\Delta E = E(\text{TaH}_2) - [E(\text{Ta}) + 2E(\text{H})]$	-6.676
	$\Delta E = E(\text{TaH}_2) - [E(\text{TaH}) + E(\text{H})]$	-4.045
TaH ₃	$\Delta E = E(\text{TaH}_3) - [E(\text{Ta}) + 3E(\text{H})]$	-10.263
	$\Delta E = E(\text{TaH}_3) - [E(\text{TaH}) + E(\text{H}_2)]$	-1.361
	$\Delta E = E(\text{TaH}_3) - [E(\text{TaH}_2) + E(\text{H})]$	-3.587
	$\Delta E = E(\text{TaH}_3) - [E(\text{TaH}) + 2E(\text{H})]$	-1.361

LITERATURA

1. Müller E.W., Tsong T.T., Field ion microscopy, American Elsevier Publishing Company, New York 1969
2. Frisch M.J. et al, GAUSSIAN 98, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., (1998)
3. Piela L., Idee chemii kwantowej, PWN, Warszawa 2005
4. Becke A.D. J. Chem. Phys. 98, (1993) 5648
5. Lee C, Yang W., Parr R.G., Phys. Rev B 37, (1998) 785
6. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M., Canadian J. Phys. 58, (1980) 1200
7. Stępień Z.M., Tsong T.T., Surf. Sci. 409, (1998) 57
8. Stępień Z.M., Vacuum 54 (1999) 257
9. Stępień Z.M., Appl. Surf. Sci. 165 (2000) 224
10. Wells A.F., Structural Inorganic Chemistry, New York 1991