

بررسی اثر جذب هیدروژن بر خواص ساختاری، ترمودینامیکی و مغناطیسی ترکیب $ZrFe_2$

سرحدی، رضا^۱؛ عربی، هادی^۲؛ زارعی، سید مجتبی^۱؛ پورآرین، فائز^۳

^۱ آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۳ دانشگاه کارنگی ملون، پیتسبورگ، ایالت پنسیلوانیا، آمریکا

چکیده

در این مقاله، اثر جذب هیدروژن بر ویژگی‌های ساختاری، ترمودینامیکی و مغناطیسی ترکیب بین فلزی $ZrFe_2$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. پس از جذب هیدروژن، شبکه بلوری این ترکیب انبساط پیدا می‌کند و مدول حجمی آن کاهش می‌یابد. بیشترین احتمال جذب هیدروژن، به فضای بین جایگاهی نوع $1A3B$ اختصاص دارد. جذب هیدروژن ساختار الکترونی این ترکیب را دچار تغییر می‌کند به طوری که چگالی حالت‌های کل به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. مقادیر بدست آمده برای گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های آهن و زیرکونیوم نشان می‌دهد هیدروژن بیشتر تمایل دارد با آهن برهمکنش کند.

Investigation of Hydrogen Absorption on Structural, Thermodynamics and Magnetic Properties of $ZrFe_2$ Compound

Sarhaddi, Reza¹; Arabi, Hadi^{1,2}; Zareii, Seyyed Mojtaba¹; Pourarian, Faiz³

¹Magnetism and Superconducting Research Laboratory, Department of Physics, University of Birjand, Birjand

²Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

³Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

Abstract

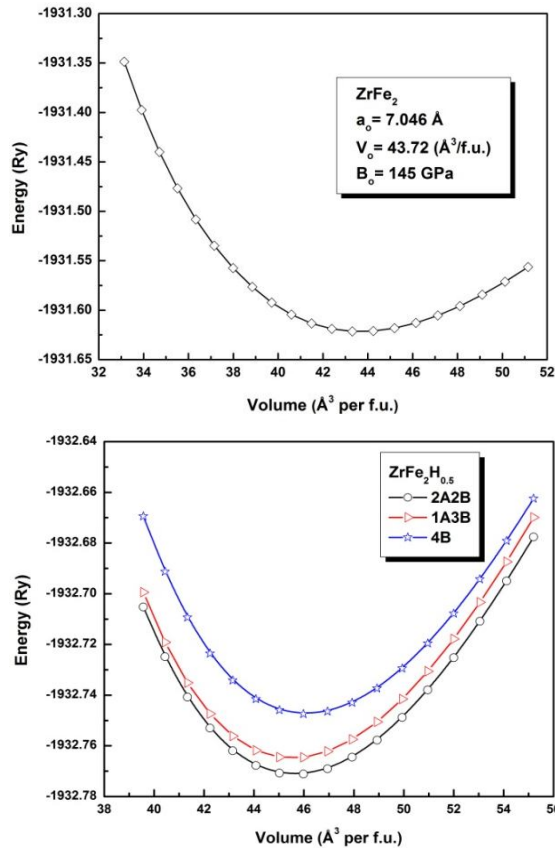
In this paper, the effect of hydrogen absorption on structural, thermodynamic and magnetic properties of $ZrFe_2$ intermetallic compound are investigated based on density functional theory (DFT). After hydrogen absorption, the crystal lattice of this compound expands and its bulk modulus decreases. Maximum possibility of hydrogen absorption is related to $1A3B$ interstitial site. Hydrogen absorption modifies the electronic structure of this compound as the total density of states shifts slightly downwards. The obtained values for magnetic moments of Fe and Zr atoms indicated that hydrogen has a greater willingness to interact with the iron.

PACS No. 70, 71, 75.

وا جذب نماید. این ویژگی‌ها باعث شده تا این ترکیب یک نامزد مهم برای استفاده در کاربردهای عملی از جمله در کمپرسورهای هیدرید فلزی باشد [۱]. در این مقاله، اثر جذب هیدروژن بر ویژگی‌های فیزیکی ترکیب بین فلزی $ZrFe_2$ با فاز لانه مکعبی

مقدمه

ترکیب بین فلزی $ZrFe_2$ یکی از ترکیبات خانواده فاز لانه مکعبی است که علاوه بر خواص مکانیکی و مغناطیسی مطلوب، ظرفیت جذب هیدروژنی بالایی در حدود ۱/۷٪ دارد و تقریباً می‌تواند همه هیدروژن‌های جذب شده را به صورت برگشت پذیر



شکل ۱: تغییرات انرژی ترکیبات $ZrFe_2H_{0.5}$ و $ZrFe_2$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود انرژی کل ترکیب هیدریدی $ZrFe_2H_{0.5}$ در موقعیت‌های مختلف نسبت به ترکیب غیرهیدریدی $ZrFe_2$ پایین‌تر می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد جذب هیدروژن باعث پایدارتر شدن ترکیب بین فلزی $ZrFe_2$ شده است. به عبارتی، واکنش بین هیدروژن و این ترکیب به لحاظ ترمودینامیکی گرم‌ساز می‌باشد. این نتیجه در توافق با نتایج تجربی است چرا که هنگام آزمایش هیدروژن‌دهی این آلیاژ، دمای نمونه افزایش می‌یابد. از طرفی وقتی هیدروژن وارد ساختار ترکیب می‌شود، ثابت شبکه و در نتیجه حجم سلول اولیه هیدرید $ZrFe_2H_{0.5}$ در مقایسه با ترکیب $ZrFe_2$ افزایش پیدا می‌کند. همین انبساط حجم در اثر

نوع $C15$ در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفته است.

جزئیات محاسبات

کلیه محاسبات با استفاده از کد محاسباتی PWscf موجود در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۲] صورت گرفته است. از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با تابعی PBE [۳] و شبه پتانسیل‌های نوع امواج تصویری افزوده شده (PAW) [۴]، به ترتیب برای توصیف ترم‌های تبدیلی-همبستگی و برهم کنش الکترون-یون بهره گرفته شده است. برای محاسبه انتگرال‌ها در لبه ناحیه کاهش ناپذیر بریلون، از یک شبکه یکنواخت $12 \times 12 \times 12$ بر پایه روش منخارست-پک استفاده شده است. انرژی قطع حدود 70 Ry برای بسط توابع موج الکترونی انتخاب شد. کلیه پارامترهای استفاده شده بر مبنای انرژی همگرا شده اند.

نتایج

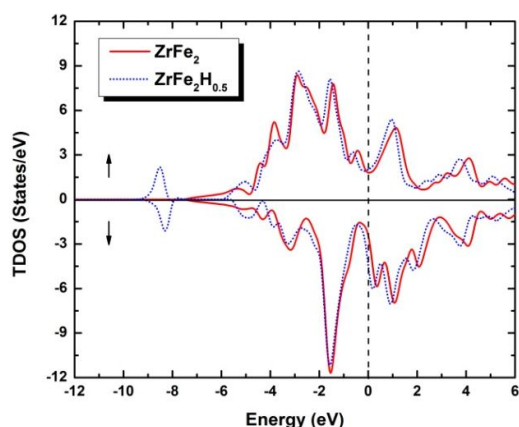
برای جذب هیدروژن در فازهای لاهه مکعبی نوع $C15$ ، سه نوع مکان‌های بین جایگاهی (فضای چهار وجهی) مختلف وجود دارد. این فضاها بر اساس تعداد اتم‌های A و B تشکیل‌دهنده فضای چهار وجهی به صورت $2A2B$ ، $1A3B$ و $4B$ نام‌گذاری می‌شوند. به منظور تعیین احتمال اشغال این فضاها توسط اتم هیدروژن، یک اتم هیدروژن در سلول واحد ترکیب $ZrFe_2$ جایگذاری شد (معادل با نسبت استکیومتری 0.5 در فرمول هیدرید $ZrFe_2H_{0.5}$). سپس انرژی کل ترکیب هیدریدی در حجم‌های مختلف محاسبه شد. تغییرات انرژی ترکیب غیرهیدریدی $ZrFe_2$ نیز در حجم‌های مختلف محاسبه شد (شکل ۱). سپس برای بدست آوردن پارامتر شبکه و حجم مربوط به حالت تعادلی ($P=0$)، داده‌های محاسباتی (حجم و انرژی) با معادله حالت تجربی مورناگون برآزش داده شدند. کلیه پارامترهای ساختاری در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول ۱: پارامترهای ساختاری ترکیب هیدریدی $ZrFe_2H_{0.5}$ برای موقعیت‌های مختلف جذب هیدروژن

نوع فضا	ثابت شبکه (Å)	حجم (Å ³ /f.u.)	انبساط حجم (%)	مدول حجمی (GPa)	حجم فضاهای چهاروجهی قبل و بعد از جذب هیدروژن (Å ³)
فضای $2A2B$	۷/۱۴۶	۴۵/۶۱	۴/۱۴	۱۳۹/۷	$ZrFe_2H_{0.5}$ / $ZrFe_2$
فضای $1A3B$	۷/۱۴۲	۴۵/۵۳	۳/۹۷	۱۴۰/۹	$ZrFe_2H_{0.5}$ / $ZrFe_2$
فضای $4B$	۷/۱۷۰	۴۶/۰۷	۵/۱	۱۴۰	$ZrFe_2H_{0.5}$ / $ZrFe_2$

ترکیب توجیه کرد [۵]. طبق اثر پرشدگی فضا، هیدروژن در فضاهای چهاروجهی با حجم بزرگتر، پایدارتر می باشد. بر این اساس، مشخص می شود چرا هیدروژن در فضای چهاروجهی ϵB (که کوچکترین حجم را دارد) ناپایدار است. برای دو موقعیت دیگر ($1Zr3Fe$ ، $2Zr2Fe$)، ساختار الکترونی ترکیب نقش اساسی تری نسبت به اثر حجم ایفا می کند. بر این اساس می توان گفت هرچه فضای چهاروجهی تعداد اتم های آهن بیشتری داشته باشد، تخلیه الکترونی پادپیوندی توسط هیدروژن بیشتر صورت می گیرد و باعث می شود تا هیدروژن در موقعیت $1Zr3Fe$ پایدارتر از موقعیت $2Zr2Fe$ باشد [۷].

چگالی حالت های کل ترکیب هیدریدی $ZrFe_2H_{0.5}$ (در حالت تعادلی شبکه یا $P=0$) برای پایدارترین موقعیت یعنی $1Zr3Fe$ در شکل ۲ نشان داده شده است. برای مشخص تر شدن اثر جذب هیدروژن، چگالی حالت های کل ترکیب غیرهیدریدی $ZrFe_2$ نیز نشان داده شده است. چگالی حالت های ترکیب قبل و بعد از جذب هیدروژن تقریباً دارای شکل مشابهی هستند. برای ترکیب غیرهیدریدی، تراز فرمی در نزدیکی حالت کمینه منحنی TDOS (فصل جدا کننده حالت های پیوندی و پادپیوندی) قرار گرفته است. یک قله شاخص در حدود انرژی $1/5$ eV- در چگالی حالت مربوط ترکیب هیدریدی ظاهر شده است که به اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن مربوط است.



شکل ۲: چگالی حالت های کل برای ترکیبات $ZrFe_2$ و $ZrFe_2H_{0.5}$

با جذب هیدروژن، چگالی حالت ها اندکی به سمت انرژی های پایین تر حرکت کرده است. این نتیجه بیان می کند که هیدروژن

جذب هیدروژن باعث می شود تا مدول حجمی ترکیب هیدریدی $ZrFe_2H_{0.5}$ در مقایسه با ترکیب غیرهیدریدی $ZrFe_2$ کاهش پیدا کند. از آنجایی که مدول حجمی معیاری از درجه سختی ماده می باشد، می توان گفت با جذب هیدروژن سختی این نمونه کم می شود. این پیش بینی محاسباتی در تطابق با نتایج تجربی است چرا که نمونه در ابتدا به صورت یک آلیاژ صلب می باشد ولی با جذب هیدروژن، به یک نمونه پودری نرم تبدیل می شود. درصد افزایش حجم ترکیب در اثر جذب هیدروژن به صورت $\epsilon B < 2A2B < 1A3B$ می باشد. حجم فضای چهاروجهی ϵB در مقایسه با موقعیت های دیگر کوچکتر است، بنابراین وقتی هیدروژن در این موقعیت قرار می گیرد برای رسیدن به حالت کمینه انرژی، باعث افزایش حجم بیشتری می شود [۵]. از طرفی، با این که حجم فضای $1Zr3Fe$ کوچکتر از $2Zr2Fe$ می باشد ولی وقتی هیدروژن در این موقعیت قرار می گیرد، انبساط حجم در مقایسه با فضای $2Zr2Fe$ کوچکتر می شود. دلیل این کاهش حجم، هیبرید شدن قوی هیدروژن با اتم های Fe می باشد به طوری که می توان گفت هرچه تعداد اتم های Fe اطراف هیدروژن در فضای چهاروجهی بیشتر باشد، برهمکنش های الکترونی قوی تر می شود.

انرژی جذب n اتم هیدروژن در سلول واحد ترکیب $ZrFe_2$ (انرژی تشکیل هیدرید $ZrFe_2H_n$) از رابطه (۱) بدست می آید که در آن، منظور از $E(ZrFe_2H_n)$ ، $E(ZrFe_2)$ و $E(H_2)$ به ترتیب انرژی کل حالت پایه هیدرید $ZrFe_2H_n$ ، ترکیب بین فلزی $ZrFe_2$ و مولکول هیدروژن است [۶].

$$E_{abs} = \frac{1}{n} \left[E(ZrFe_2H_n) - E(ZrFe_2) - \frac{n}{2} E(H_2) \right] \quad (1)$$

انرژی تشکیل بدست آمده برای هیدرید $ZrFe_2H_{0.5}$ در موقعیت های $1Zr3Fe$ ، $2Zr2Fe$ و ϵB به ترتیب برابر با $5/1$ kJ/mol.H-، $6/9$ - و $0/7$ + می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده می توان گفت از بین فضاهای بین جایگاهی مختلف، تنها فضاهای $1A3B$ و $2A2B$ به لحاظ انرژی مطلوب هستند و اشغال فضای ϵB به دلیل مثبت شدن انرژی ممنوع می باشد (واکنش جذب گرماگیر). با این حال، موقعیت $1A3B$ مطلوبترین فضا جهت جذب هیدروژن است. احتمال اشغال نقاط مختلف شبکه توسط هیدروژن را می توان به کمک اثر پرشدگی فضا و همچنین ساختار الکترونی

شود. از طرفی، تغییر گشتاور مغناطیسی اتم های Zr در مقایسه با تغییرات Fe خیلی کمتر می باشد. این مطلب نشان می دهد تمایل برهم کنش هیدروژن با آهن بیشتر از زیرکونیوم است [۷].

تحلیل نتایج مربوط به اثر انبساط شبکه نشان می دهد با در نظر گرفتن مقدار ۱/۳۸٪ افزایش ثابت شبکه، گشتاورهای مغناطیسی همه اتم های آهن به طور یکنواخت حدود ۰/۱۵-۰/۱۴ μ_B افزایش می یابد. بر این اساس می توان گفت افزایش گشتاور مغناطیسی در اثر جذب هیدروژن اساساً از انبساط شبکه ناشی می شود [۱۱].

نتیجه گیری

حجم شبکه و مدول حجمی ترکیب $ZrFe_2$ در اثر جذب هیدروژن به ترتیب افزایش و کاهش می یابد. انرژی بلور در اثر جذب کم می شود. در بین موقعیت های مختلف، موقعیت های $1A^3B$ و $2A^2B$ به لحاظ انرژی مطلوب تر هستند. نحوه تغییرات چگالی حالت های کل نشان می دهد هیدروژن در ترکیب $ZrFe_2H_{1/2}$ به عنوان یک گیرنده الکترون (آنیون H^-) رفتار می کند.

مرجع ها

- [۱] T.A. Zotov, R.B. Sivov, E.A. Movlaev, S.V. Mitrokhin, V.N. Verbetsky; "IMC hydrides with high hydrogen dissociation pressure"; *Journal of Alloys and Compounds* **509S**, (2011) S839-S843.
- [۲] www.quantum-espresso.org
- [۳] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzhof; *Phys Rev Lett* **77**, (1996) 3865.
- [۴] G. Kresse, D. Joubert; "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method"; *Phys. Rev. B* **59**, (1999) 1758-1775.
- [۵] C. E. Lundin, F. E. Lynch and C. B. Magee; "A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds" *Journal of the Less Common Metals* **56**, (1977) 19.
- [۶] R.Z. Huang, Y.M. Wang, J.Y. Wang, Y.C. Zhou; "First-principles investigations of the stability and electronic structure of ZrV_2H_x ($x=0,5, 1, 2, 3, 4, 6$ and 7)"; *Acta Materialia* **52**, (2004) 3499-3506.
- [۷] S. Hong, C. L. Fu; "Hydrogen in Laves phase ZrX_2 X= V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni compounds: Binding energies and electronic and magnetic structure"; *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 094109.
- [۸] Fen Li, Jijun Zhao, Dongxu Tian, Hualai Zhang, Xuezi Ke, Börje Johansson; "Hydrogen storage behavior in C15 Laves phase compound $TiCr_2$ by first principles"; *Journal of Applied Physics* **105**, (2009) 043707.
- [۹] S. Asano and S. Ishida; "Hyperfine fields of Laves phase compounds"; *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, (1987) 187.
- [۱۰] P. Warren, J.B. Forsyth, G.J. McIntyre, and N. Bernhoeft; "A single-crystal neutron diffraction study of the magnetization density in Fe_2Zr "; *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, (1992) 5795.
- [۱۱] Samir F. Matar; "Intermetallic hydrides: A review with ab initio aspects"; *Progress in Solid State Chemistry* **38**, (2010) 1-37.

باعث تخلیه الکترون های پادپیوندی به سمت حالت های پیوندی می شود. به عبارت دیگر، جابه جایی چگالی حالت ها به سمت انرژی های پایین، ثابت می کند که هیدروژن به صورت یک گیرنده الکترون (H^-) رفتار می کند [۸].

کلیه گشتاورهای مغناطیسی مربوط به ترکیب قبل و بعد از جذب هیدروژن به همراه نتایج تجربی و تئوری گزارش شده در جدول ۲ آورده شده است. برای بررسی اثر انبساط شبکه بر تغییر گشتاورهای مغناطیسی، محاسبات ترکیب $ZrFe_2H_{1/2}$ بدون در نظر گرفتن افزایش پارامتر شبکه نیز انجام شد.

جدول ۲: گشتاور مغناطیسی اتم های Fe و Zr در ترکیبات $ZrFe_2$ و $ZrFe_2H_{1/2}$ (بر حسب مگنتون بوهر). گشتاور مغناطیسی نزدیک ترین اتم آهن به هیدروژن در داخل کروشه نوشته شده است.

ترکیب	اتم Fe	اتم Zr
این کار	۱/۹۲	-۰/۷۴
$ZrFe_2$ نتایج محاسباتی دیگران	$1/88^a$; $1/86^b$	$-0/51^a$; $-0/61^b$
نتایج تجربی	۱/۹۰ ^c	-۰/۳۴ ^c
$ZrFe_2H_{1/2}$	$2/12$ { $1/84$ }	$-0/73$ { $-0/7$ }
(با در نظر گرفتن انبساط شبکه)	$2/0^8$ { $1/69$ } ^a	$-0/47^8$ { $-0/45$ } ^a
$ZrFe_2H_{1/2}$	$1/97$ { $1/70$ }	$-0/64$ { $-0/62$ }
(بدون در نظر گرفتن انبساط شبکه)		

^a مرجع [۷]، ^b مرجع [۹]، ^c مرجع [۱۰]

همان طور که مشاهده می شود با جذب هیدروژن همراه با انبساط شبکه، گشتاور مغناطیسی نزدیک ترین اتم آهن در حدود $0/08 \mu_B$ کاهش می یابد. این در حالی است که گشتاور دورترین اتم آهن حدود $0/2 \mu_B$ افزایش پیدا می کند. لازم به ذکر است در ترکیب غیرهیدریدی $ZrFe_2$ با فاز لاهو مکعبی C15، همه اتم های آهن موجود در سلول اولیه با یکدیگر معادل هستند (همچنین اتم های زیرکونیوم). ولی وقتی هیدروژن در موقعیت $1Zr^3Fe$ قرار می گیرد هر یک از اتم های آهن و زیرکونیوم بر اساس فاصله با هیدروژن به دو نوع مختلف تقسیم می شوند. تغییر گشتاور آهن به دلیل تغییر درجه هیبرید شدگی بین هیدروژن و اتم های Fe و همچنین انبساط شبکه می باشد. وقتی اتم آهن از هیدروژن دورتر باشد، همپوشانی کمتری بین این دو صورت گرفته در نتیجه گشتاور آهن به گشتاور آهن خالص α -Fe ($2/2 \mu_B$) نزدیک تر می