

**ДИФфуЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИИ:
РАСЧЁТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Е. Даньдань

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 710170246@qq.com

**DIFFUSION BARRIERS OF HYDROGEN IN PALLADIUM:
CALCULATIONS FROM THE FIRST PRINCIPLES**

Ye. Dandan

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 710170246@qq.com

***Abstract.** The purpose of this study is calculating diffusion barriers of the Pd-H system at different ratios of hydrogen and palladium atoms. The minimal diffusion barriers correspond to the transition of the hydrogen atom from the tetrahedral interstitial to the octahedral and back (~ 0,16 and 0,39 eV, respectively). According to the results of calculations in equilibrium, hydrogen is located in the o-interstices of the Pd lattice, so the most probable mechanism for diffusion of the H atom into Pd is diffusive jumps of the octapore-tetrapore-octapore type.*

Введение. Как известно, водород можно хранить и транспортировать в виде твёрдых гидридов металлов и интерметаллических соединений. Лучше всего водород растворяется в палладии. При наводороживании палладий расширяется, а при десорбции водорода – сжимается. Как выяснилось, этот процесс также влияет и на его механические свойства. По этой причине, палладий часто используется в качестве модельной системы для исследования водорода в кристаллической решетке металла. Для описания системы палладий-водорода часто используют полуэмперические методы расчёта, в том числе «из первых принципов». Целью данной работы является первопринципное исследование диффузионных барьеров и коэффициента диффузии твёрдого раствора водорода в палладии.

Метод и детали расчёта. В работе в рамках теории функционала электронной плотности методами ультрамягкого псевдопотенциала Вандербиля [1], реализованными в пакете программ ABINIT [2], была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке чистого палладия и системы палладий-водород с относительной концентрацией атомов водорода $X = \text{H/Pd}$ равной 0,0625. Набор k-точек составлял $7 \times 7 \times 5$ для твёрдых растворов Pd_{16}H (ГЦК).

В твёрдом растворе Pd_{16}H атом H размещался равномерно по кристаллу либо в тетраэдрических T, либо в октаэдрических O междоузлиях. Чтобы рассчитать диффузионные барьеры для атома водорода в решетке палладия при относительной концентрации $X = \text{H/Pd} = 0,0625$, нужно найти все возможные направления диффузионных скачков атома H в Pd, и потом определить путь с минимальными по высоте и длине диффузионными барьерами. После этого, вычислить коэффициент диффузии каждого барьера. Предполагалось, что при высоких температурах время диффузионного скачка намного меньше времени

релаксации решетки. В результате, при сдвиге атома водорода вдоль линий, соединяющих соседние междоузлия, мы фиксировали атомы палладия в положениях, соответствующих ситуации, когда водород находится в исходном междоузлии.

Результаты и выводы. Высота барьера ΔE в различных точках линии смещения рассчитывалась следующим образом

$$\Delta E = E_i - E_0,$$

где E_i – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода, расположенным в точке на линии смещения; E_0 – полная энергия элементарной ячейки с атомом водорода в исходном междоузлии.

Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

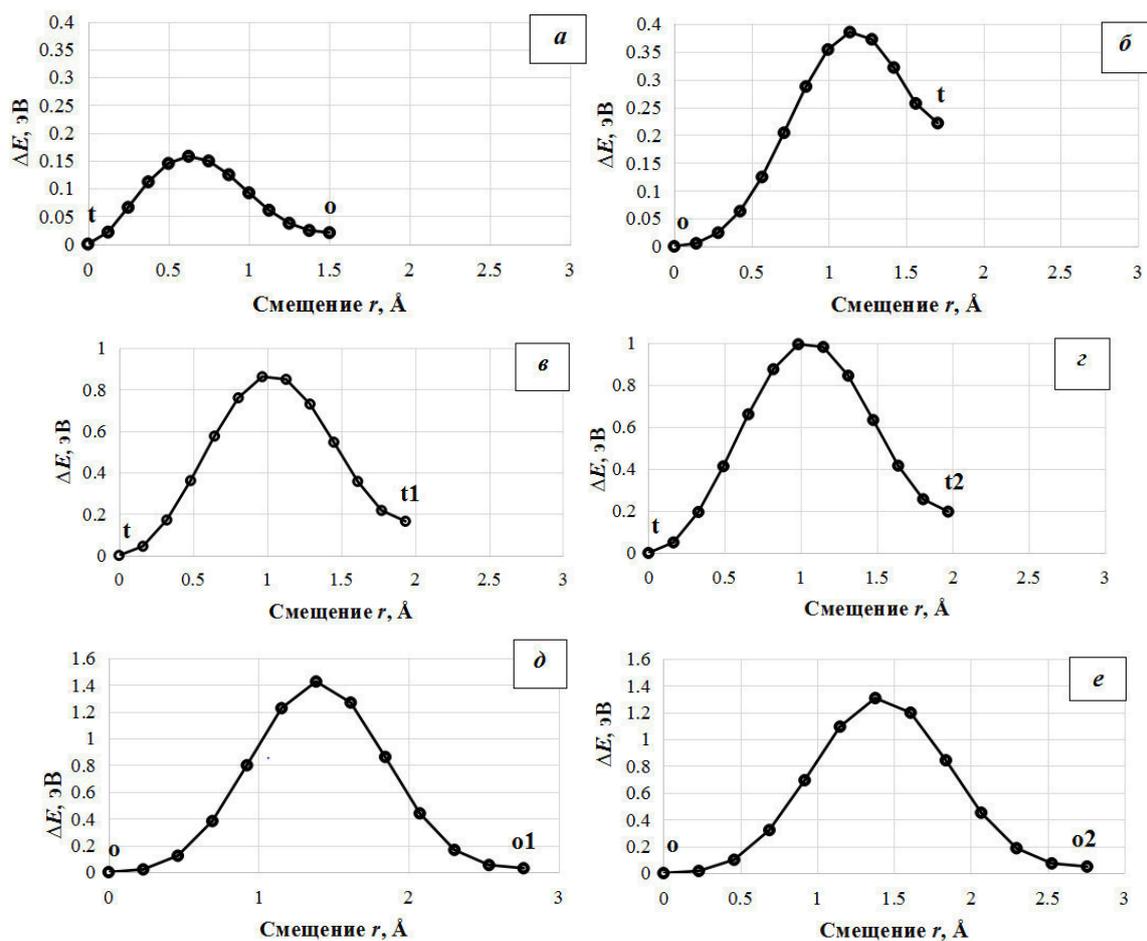


Рис. 1. Барьеры диффузии для атомов водорода в твердом растворе $Pd_{16}H$:
а – барьер $t \rightarrow o$; б – барьер $o \rightarrow t$; в – барьер $t \rightarrow t1$; з – барьер $t \rightarrow t2$; д – барьер $o \rightarrow o1$;
е – барьер $o \rightarrow o2$

Из рисунка 1 можно видеть, что минимальные барьеры диффузии соответствует переходу атома водорода из тетраэдрического междоузлия в октаэдрическое и обратно (величина барьеров $t \rightarrow o$ и $o \rightarrow t$ составляет ~ 0,16 и 0,39 эВ, соответственно). Величина барьеров между тетраэдрическими междоузлиями варьируется в пределах 0,8-1,0 эВ. Величины диффузионных барьеров между октаэдрическими междоузлиями превышают 1,2 эВ. Поэтому наиболее вероятным механизмом диффузии атома Н в Pd являются диффузионные скачки типа октапора – тетрапора – октапора.

В наиболее общем виде коэффициент диффузии определяется таким образом [3]

$$D = D_0 e^{-Q/kT},$$

где Q – высота барьера, k – константа Больцмана, T – температура, D_0 – предфактор, который часто считается не зависящим от температуры T . D_0 рассчитывался следующим образом

$$D_0 = \frac{v \cdot d^2}{N},$$

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_p}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2C}{m_p}},$$

где v – частота колебания атома водорода, d – длина барьера, N – количество эквивалентных диффузионных скачков атома водорода, C – коэффициент квадратичного члена, m_p – масса ядра атома водорода. Полученный коэффициент диффузии представлен на рисунке 2. Из рисунка 2 можно видеть, что самые большие коэффициенты диффузии соответствует минимальные барьеры диффузии, т.е. переход атома водорода из тетраэдрического междоузлия в октаэдрическое и обратно (значение коэффициентов диффузии составляет $\sim 10^{-8}$ и 10^{-10} м²/с, соответственно).

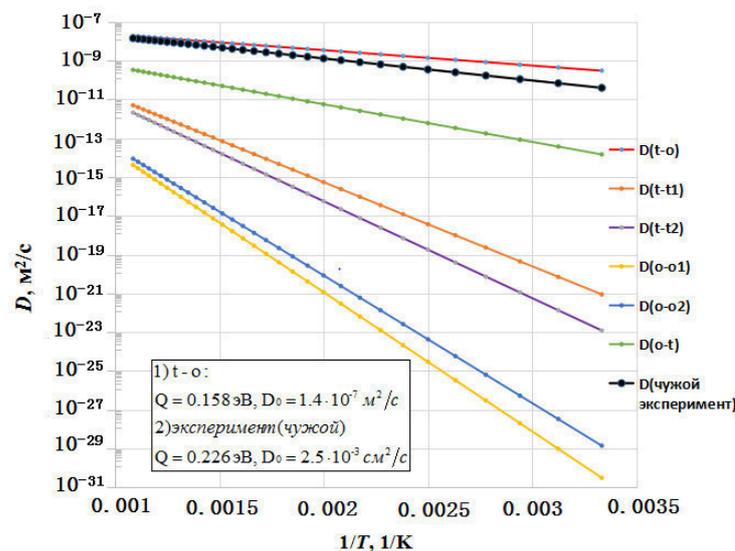


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры в системе Pd₁₆H (чужой эксперимент в работе [4])

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метод псевдопотенциала [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter_1_4.htm.
2. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org> – 21.12.16.
3. Erich Wimmer, Walter Wolf, Jürgen Sticht. Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 77. – № 12. – P. 3865-3868.
4. Н. Wipf. Diffusion of hydrogen in metals // North-Holland Publishing Company. – 1981. – Vol.8. – P. 631-638.