

**ДИФфуЗИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ВОДОРОДА В НИКЕЛЕ: РАСЧЕТЫ
ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**У Мэняо

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.П. Чернов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 2113400552@qq.com

DIFFUSION BARRIERS FOR HYDROGEN IN NICKEL: FIRST-PRINCIPLE STUDYWu Mengyao

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.P. Chernov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 2113400552@qq.com

***Abstract.** The results of first-principle calculations of volume changes of nickel–hydrogen system at different concentrations of hydrogen in nickel have been presented. The first-principle calculations of diffusion barriers for hydrogen in nickel at low hydrogen concentration (~ 6 at.%) have been carried out. With the result of the calculation, it is concluded that hydrogen diffusion at its low concentrations in nickel will pass from the octahedral interstitial site into nearest octahedral interstitial site through the tetrahedral interstitial site.*

Введение. Взаимодействие водорода с переходными металлами является темой многочисленных исследований. Научный интерес, в частности, представляет взаимодействие водорода с никелем. Никель широко используется для изготовления защитных покрытий от коррозии в химически активных средах. Эти покрытия часто подвергается интенсивному воздействию водородом, в результате чего возникает их водородное охрупчивание. Для понимания особенностей взаимодействия водорода с никелем на микроскопическом уровне необходимо изучить атомную и электронную структуру системы никель–водород. Целью настоящего исследования явилось изучение из первых принципов избыточного объема, вносимого атомами водорода в кристалл никеля в зависимости от положения и концентрации водорода в никеле и исследование барьеров диффузии водорода в никеле при низких концентрациях (~ 6 ат.%).

Метод и детали расчета. В работе в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных плоских волн, реализованными в пакете программ ABINIT [1], была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке чистого никеля и системы никель–водород. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении градиентного потенциала PBE [2]. Самосогласование считалось достигнутым, когда сходимости полной энергии составляла ~ 0,03 мэВ. Релаксация решетки считалась завершенной, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 50 мэВ/Å.

Ранее было установлено [3], что до концентрации водорода $X = \text{H}/\text{Ni} = 1,0$ энергия его связи в никеле лежит в диапазоне от -25 до 25 мэВ. При этом положительные энергии связи водорода в никеле наблюдаются при октаэдрической координации атомов водорода. При концентрациях $X > 1,0$ величина энергии связи E_{H} является отрицательной. В связи с этим в настоящей работе рассмотрены только

концентрации водорода в никеле $X < 1,0$. В решетке никеля атомы Н размещались равномерно по кристаллу либо в тетраэдрических Т, либо в октаэдрических О междуузлиях.

Чтобы рассчитать диффузионные барьеры для атома водорода в решетке никеля при относительной концентрации $X = H/Ni = 0,0625$, необходимо найти все возможные неэквивалентные направления диффузионных скачков атома Н в Ni, и определить путь с минимальными по высоте и длине диффузионными барьерами. В работе предполагалось, что при высоких температурах время диффузионного скачка намного меньше времени релаксации решетки. В результате, при сдвиге атома водорода вдоль линий, соединяющих соседние междуузлия, атомы никеля были фиксированы в положениях, соответствующих ситуации, когда водород находится в исходном междуузлии.

Результаты. В работе рассчитан избыточный объем, вносимый атомами водорода в решетку никеля, на один атом водорода ΔV_H и на один атом металла ΔV_{Ni} (таблица 1) в зависимости от концентрации водорода. Анализ результатов в таблице 1 показал, что вне зависимости от концентрации атомы водорода в октаэдрических междуузлиях вносят объем от 2,00 до 2,20 Å^3 , а в тетраэдрических междуузлиях в 1,5 раз больше. Исключение составляет твердый раствор $Ni_{16}H$, для которого величина избыточного объема, вносимого атомом водорода, составляет 1,44 Å^3 и 2,64 Å^3 в случае октаэдрической и тетраэдрической координации, соответственно. Отметим, что детальный анализ результатов расчета в таблице 1 показал, что избыточный объем, вносимый атомами водорода, на один атом никеля изменяется от концентрации водорода практически линейно.

Таблица 1

Изменение объема системы Ni–H при различной концентрации водорода

Система	$\Delta V_H, \text{Å}^3$	$\Delta V_{Ni}, \text{Å}^3$	Система	$\Delta V_H, \text{Å}^3$	$\Delta V_{Ni}, \text{Å}^3$
$Ni_{16}H^O$	1,44	0,09	$Ni_{16}H^T$	2,64	0,16
Ni_8H^O	2,12	0,26	Ni_8H^T	3,12	0,39
Ni_4H^O	2,19	0,55	Ni_4H^T	3,11	0,78
Ni_2H^O	2,17	1,08	Ni_2H^T	3,15	1,57
$Ni_2H_2^O$	2,01	2,01	$Ni_2H_2^T$	3,24	3,24

Для нахождения траектории движения атома водорода между междуузлиями мы использовали метод упругой ленты. 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 междуузлии. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что наименьшие барьеры диффузии находятся между октаэдрическими и тетраэдрическими междуузлиями. При этом при переходе из тетра- в октаэдрическое междуузлие барьер (~ 0,22 эВ) меньше, чем в обратном направлении (~ 0,60 эВ). Наибольшие барьеры диффузии соответствуют переходам атома водорода из тетраэдрического в тетраэдрическое (~ 2,07 эВ) и из октаэдрического в октаэдрическое междуузлия (~ 1,78 эВ). Наши результаты расчета диффузионных

барьеров качественно хорошо согласуется с результатами расчетов диффузионных барьеров для атома водорода в палладии [4].

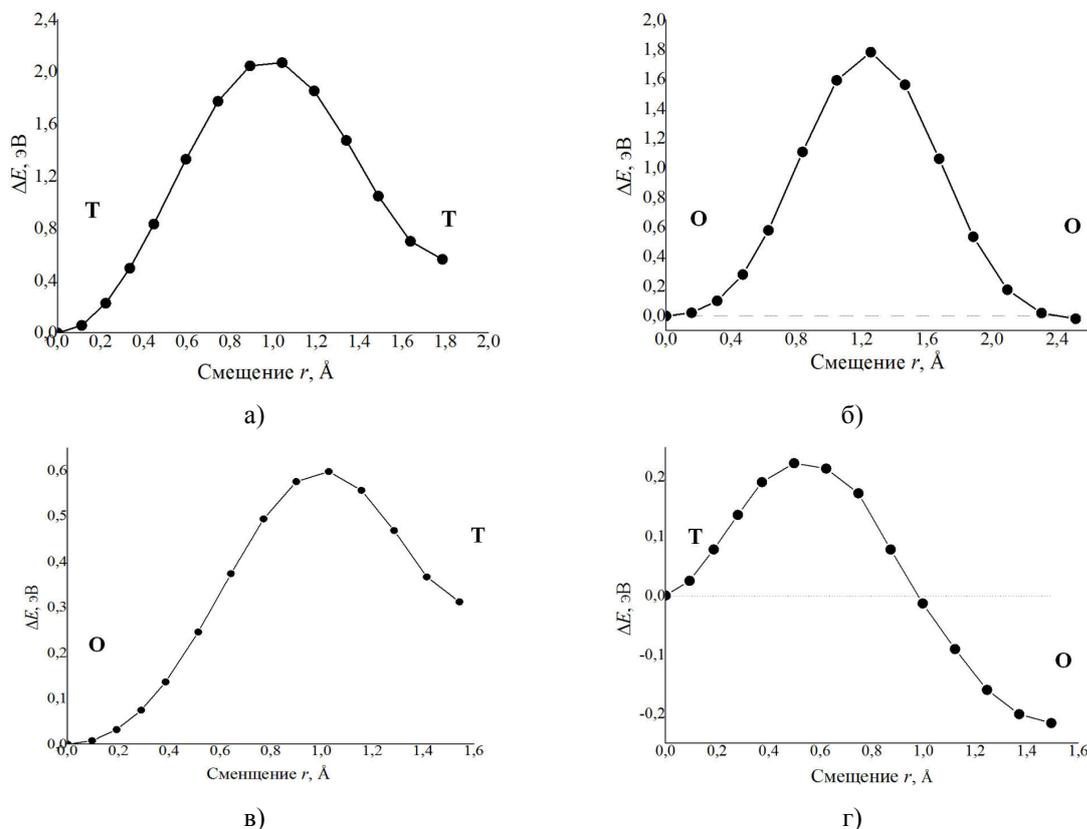


Рис. 1. Барьеры диффузии водорода в системе $Ni_{16}H$. Литеры Т и О обозначают тетраэдрическое и октаэдрическое междоузлие, соответственно

Заключение. Таким образом, в настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных плоских волн рассчитаны профили диффузионных барьеров водорода при его низких концентрациях (~ 6 ат.%) в никеле. Установлено, что диффузия водорода в никеле будет осуществляться за счет переходов из октаэдрических междоузлий в тетраэдрические и обратно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>. (дата обращения: 25.02.2019)
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – № 18. – P. 3865-3868.
3. Мэнюа У Атомная структура системы никель–водород при различной концентрации водорода // Сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2017. – Т. 1. – С. 366–368.
4. Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П. Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов // Физика твердого тела – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 842-846.