

## МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

И. А. Давыдов, В. Н. Пискунов, С. В. Копкин  
РФЯЦ-ВНИИЭФ

Разработан метод расчета коэффициента диффузии газов в металлах, основанный на совместном использовании молекулярно-динамического и квантово-химического подходов. Приведены результаты расчетов коэффициента диффузии водорода в палладии.

### Введение

Большой интерес к решению задач моделирования процесса переноса водорода и его изотопов в металлах связан с практическим применением систем металл–водород в атомной энергетике (использование гидридов металлов), машиностроении и водородной энергетике. Последняя сфера применения особенно актуальна в связи с возможностью создания источников энергии, не загрязняющих окружающую среду. Важнейшие технические направления по использованию систем металл–водород в данных отраслях следующие: очистка газообразного водорода (мембраны из металлов и сплавов, например, палладия с высокой проницаемостью); хранение водорода в виде гидридов металлов (сплавы на основе титана, циркония и магния, обратимо поглощающие большое количество водорода); применение в качестве электродов для топливных элементов и т. д.

На первый взгляд наиболее приемлемым для численного моделирования процесса диффузии газов в металлах является метод молекулярной динамики (ММД), бурно развивающийся в последнее время. Однако в данный момент нет сведений о МД-программах подобного рода. Причина в огромном различии между реальным временем процесса (часы-дни) и интервалом моделирования методом МД (десятки пикосекунд).

Целью данной работы является разработка метода расчета коэффициента диффузии  $D$  водорода в металлах, в котором эти трудности обходятся. Дальнейшее использование параметра  $D$  в стандартных программах расчета диффузии позволяет моделировать весь процесс в целом. Разрабатываемый метод, по-видимому, применим не только для систем металл–водород, но и для определения коэффициентов самодиффузии, диффузии вакансий и примесных атомов в твердом теле.

Предлагаемый метод расчета коэффициентов диффузии атомов в твердом теле включает в себя МД-расчет тепловых колебаний атомов в диапазоне времен  $\sim 10\div 100$  пс, квантово-химический расчет энергии активации,

надбарьерной диффузии атомов в кристаллической решетке и применение формул статистической теории твердого тела для окончательного расчета параметра  $D$ . В целом предлагаемый метод разбивается на следующие этапы:

1. Расчет потенциалов взаимодействия атомов при помощи квантово-химических методов.
2. Аппроксимация рассчитанных потенциалов известными типами потенциалов (Морзе, Леннарда-Джонса и др.).
3. МД – моделирование колебаний собственных и примесных атомов в структуре металла.
4. Анализ частот колебаний атомов в решетке и.
5. Квантово-химические расчеты энергий активации перехода атомов в соседние междоузлия или узлы решетки  $E_d$ .

6. Расчет коэффициентов диффузии при помощи формул статистической теории твердого тела [1].

Данная процедура реализована в виде численного алгоритма и программы, с помощью которой проведены расчеты с использованием потенциалов различных типов. В номинальных расчетах получены следующие величины: частота колебаний атомов водорода  $\sim 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ; энергия активации надбарьерной диффузии  $\sim 0,25$  эВ; коэффициент диффузии водорода  $D \sim 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  (при температуре 430 К). Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными [2, 3].

### 1. Расчет потенциалов взаимодействия атомов при помощи квантово-химических методов

На первой стадии создания метода расчета был проведен анализ возможностей современных программ, разработанных другими исследователями. Расчет потенциалов взаимодействия можно проводить при помощи известных программ HyperChem, WinMOPAC,

GAMESS. Данные программы позволяют выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии различными полуэмпирическими квантово-химическими методами. Расчеты двухчастичных потенциалов Pd-Pd и Pd-H проведены по программе HyperChem 7.01. Результаты расчетов показаны на рис. 1, 2. На рис. 1 сплошной линией нанесен потенциал взаимодействия атомов палладия, построенный по данным библиотеки потенциалов Morse программы Materials Explorer. Такое сравнение представляется необходимым, поскольку при помощи комплекса Materials Explorer нами было проведено исследование динамики колебаний собственных и примесных атомов в решетке палладия. На рис. 2 показаны результаты расчетов потенциалов взаимодействия Pd-H и Pd-He с использованием силовых полей Amber и Opls [4].

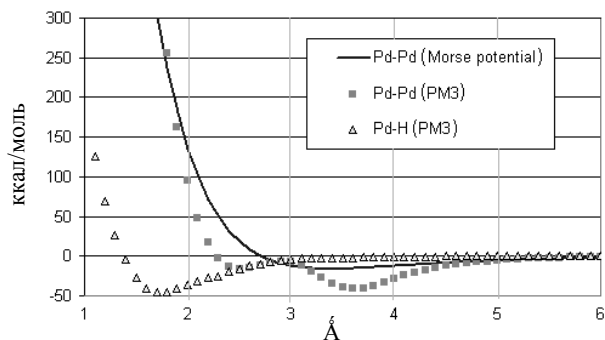


Рис. 1. Результаты расчетов потенциалов взаимодействия Pd-Pd и Pd-H

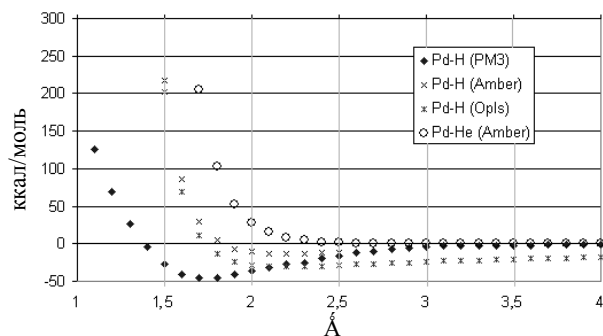


Рис. 2. Результаты расчетов потенциалов взаимодействия Pd-H и Pd-He

Результаты расчетов двухчастичных потенциалов взаимодействия атомов будут использованы в дальнейшем при МД моделировании колебаний атомов в решетке палладия.

## 2. Аппроксимация рассчитанных потенциалов стандартными зависимостями

В ММД-расчетах используются различные типы потенциалов (Lennard-Jones, Morse, Stillinger-Weber,

Terstoff и др.), которые условно можно разделить на два типа: двухчастичные (парные) и многочастичные потенциалы. При проведении ММД-расчетов колебаний атомов в решетке палладия взаимодействие между атомами Pd описывалось при помощи многочастичного потенциала LRFS. Потенциал LRFS (Long Range Finnis-Sinclair) имеет вид [7]

$$\Phi = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}).$$

Первое слагаемое описывает многочастичное взаимодействие

$$F_i(\rho_i) = -\varepsilon_i c_i \sqrt{\rho_i}, \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad \rho(r_{ij}) = \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m,$$

а второе двухчастичное взаимодействие

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \varepsilon \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m.$$

В расчетах использовались параметры потенциала LRFS из библиотеки программы Materials Explorer:  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 4,1790000e-003$  эВ,  $c_1 = c_2 = 1,0852600e+002$ ,  $a = 3,89$  Å, радиус обрезания равен  $7,78$  Å,  $m = 7$  – число ближайших соседей.

Для расчетов частот колебаний водорода и гелия в решетке палладия применялись рассчитанные квантово-химическими методами (PM3) двухчастичные потенциалы Pd-H и Pd-He. Для описания взаимодействия Pd-H и Pd-He использован двухчастичный потенциал Morse ( $m = 2$ ):

$$E = \frac{Q}{m-1} \left\{ \exp[-m\alpha(r-R_0)] - m \exp[-\alpha(r-R_0)] \right\}.$$

На рис. 3, 4 представлены результаты аппроксимации рассчитанных потенциалов взаимодействия. В табл. 1 представлены параметры потенциала Morse для взаимодействия Pd-H и Pd-He, полученные в результате расчетов и использованные в дальнейшем.

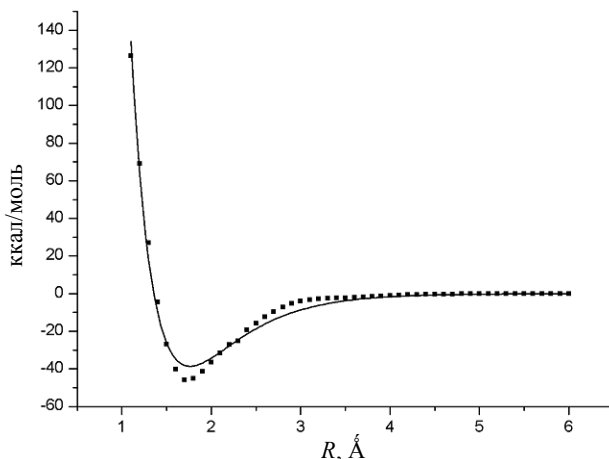


Рис. 3. Аппроксимация рассчитанного потенциала взаимодействия Pd-H

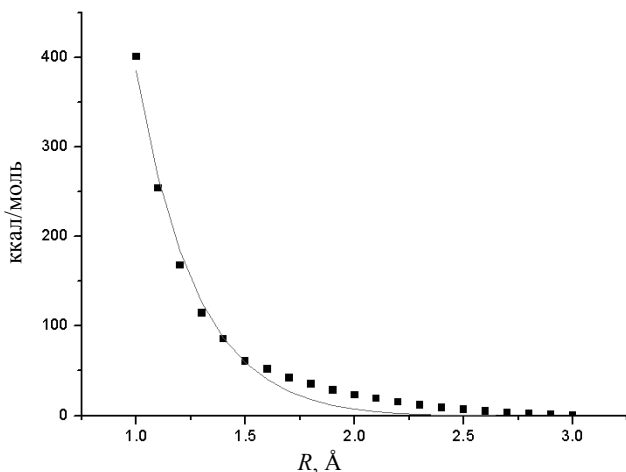


Рис. 4. Аппроксимация рассчитанного потенциала взаимодействия Pd-He

Таблица 1

Рассчитанные параметры потенциалов

Атомы	$Q$ , ккал/моль	$\alpha$	$R_0$ , Å
Pd-H	38,6058	1,7161	1,7621
Pd-He	0,5731	1,7560	2,8750

### 3. МД-моделирование колебаний собственных и примесных атомов в структуре металла

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось для идеального кристалла палладия ( $fcc$ ,  $a = 3,8902\text{Å}$ ). В тестовых расчетах использовалась счетная

ячейка, состоящая из  $3 \times 3 \times 3$  элементарных ячеек. Атом примеси помещался в центр ячейки. Давление во всех расчетах задано равным  $1 \cdot 10^5$  Па. Шаг моделирования составлял  $\Delta t = 1 \cdot 10^{-15}$  с. Тестовые расчеты проводились на интервале времени 10 пс. Производились также расчеты на большем интервале времени (100 пс). Проведено несколько МД-расчетов при температурах 300, 400, 700 и 1000 К, чтобы убедиться в слабой зависимости спектра частот тепловых колебаний от температуры. Изменение термодинамических параметров в ячейке при температуре 300 К в процессе моделирования проиллюстрировано на рис. 5.

### 4. Анализ частот колебаний атомов в решетке

Для определения спектра частот колебаний атомов в процессе расчета фиксируется зависимость координат выбранного атома от времени. Для этого написана подпрограмма, трансформирующая формат выдачи, используемый в МД программе Materials Explorer, в формат, удобный для дальнейшей обработки результатов. Численно дифференцируя зависимость модуля радиус-вектора выбранного атома от времени, и используя прямое преобразование Фурье функции  $\Delta R(t)/\Delta t$ , вычисляем спектр частот колебания атома примеси в решетке. Результаты расчетов представлены на рис. 6.

Анализ полученных спектров позволяет выделить характерные частоты колебаний атома примеси в междоузлии решетки металла. Для водорода, находящегося в решетке палладия, характерные частоты

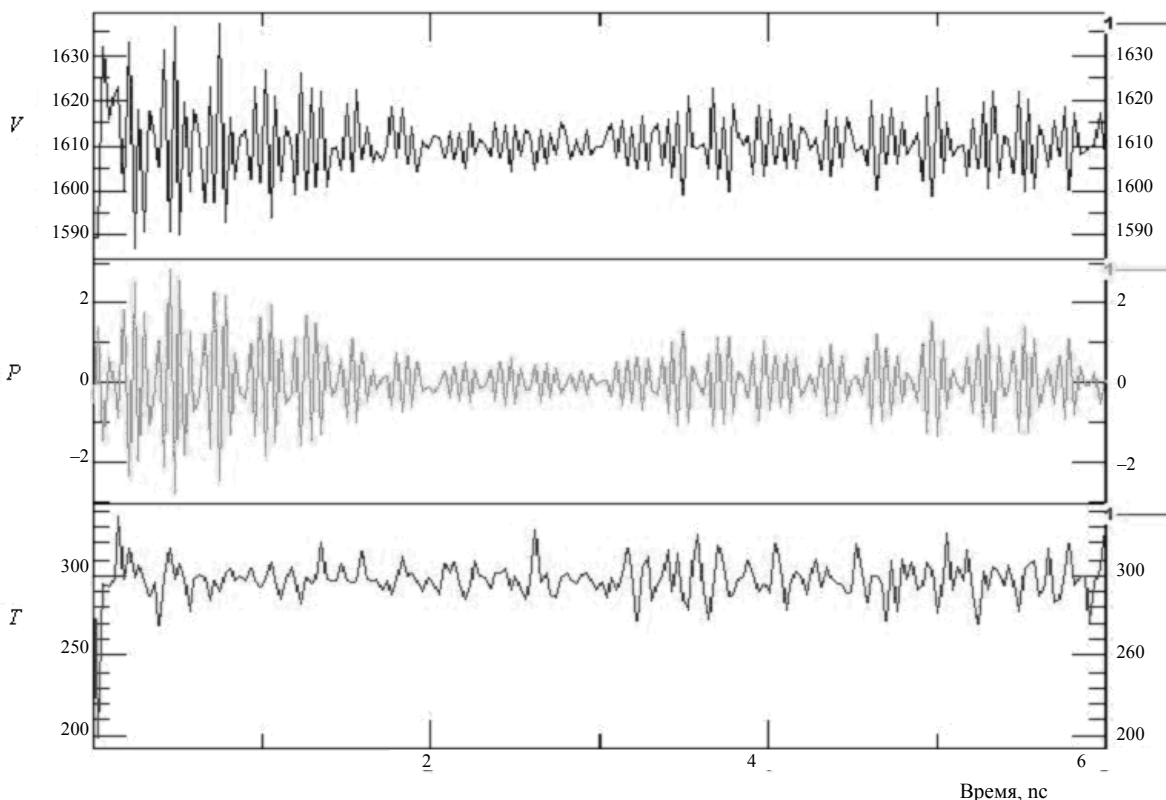


Рис. 5. Изменение объема, давления и температуры ячейки ( $V$  [Å<sup>3</sup>],  $P$  [ГПа],  $T$  [К])

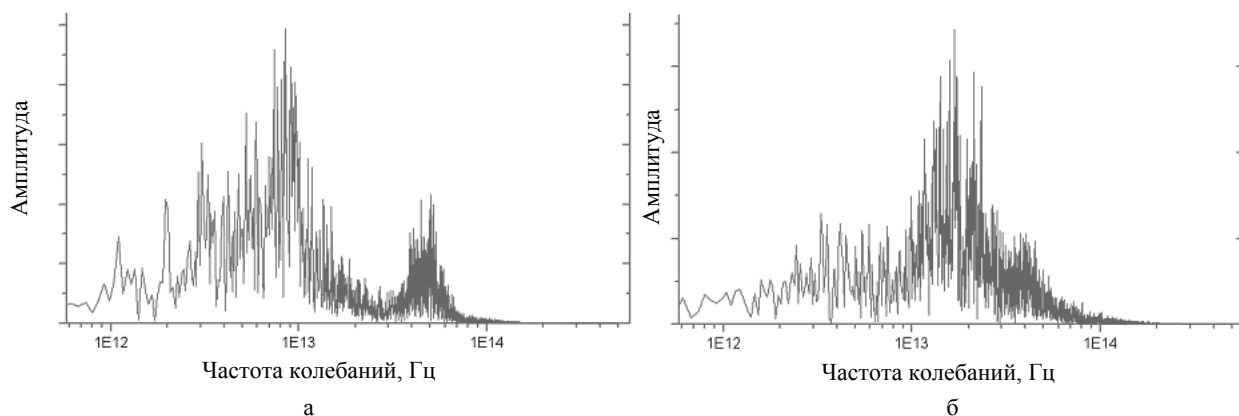


Рис. 6. Спектр частот колебаний водорода (а) и гелия (б) в междоузлии палладия при температуре 400 К

$\nu_0$  колебаний, которые можно найти из спектра по максимальной амплитуде, равны  $9 \cdot 10^{12}$  или  $5 \cdot 10^{13}$  Гц, т. е. имеются две характерные частоты, которые, по-видимому, соответствуют различным направлениям колебаний (поверхности равной потенциальной энергии для *fcc* кристалла палладия не являются сферами). Для гелия  $\nu_0 = 2 \cdot 10^{13}$  Гц, что соответствует одному максимуму по амплитуде. Два других локальных максимума слабо выражены и имеют малую амплитуду. Ими можно пренебречь.

Частоту колебаний можно найти другим способом, вычислив количество изменений знака производной радиус-вектора и разделив это число на общее время. В результате получится некоторая средняя частота  $\langle \nu_0 \rangle$ , которую также можно использовать в дальнейших расчетах.

## 5. Квантово-химические расчеты энергий активации диффузии

Расчет проводился для атомов гелия и водорода, находящихся в трех различных междоузлиях палладия (см. рис. 7): в центре тетраэдра, образованного атомами палладия; в центре грани тетраэдра; между двумя атомами палладия (середина ребра тетраэдра).

Имеющаяся в распоряжении авторов программа HyperChem позволяет проводить полуэмпирические квантово-химические расчеты для систем Pd-H и Pd-He следующими методами [4]: методом ZINDO/1; методом PM3 (только для Pd-H); молекулярно механическим методом MM+. Результаты расчетов потенциальной энергии рассматриваемых атомных конфигураций представлены в табл. 2, 3. В табл. 3 представлены результаты расчетов энергии активации при переходе атомов

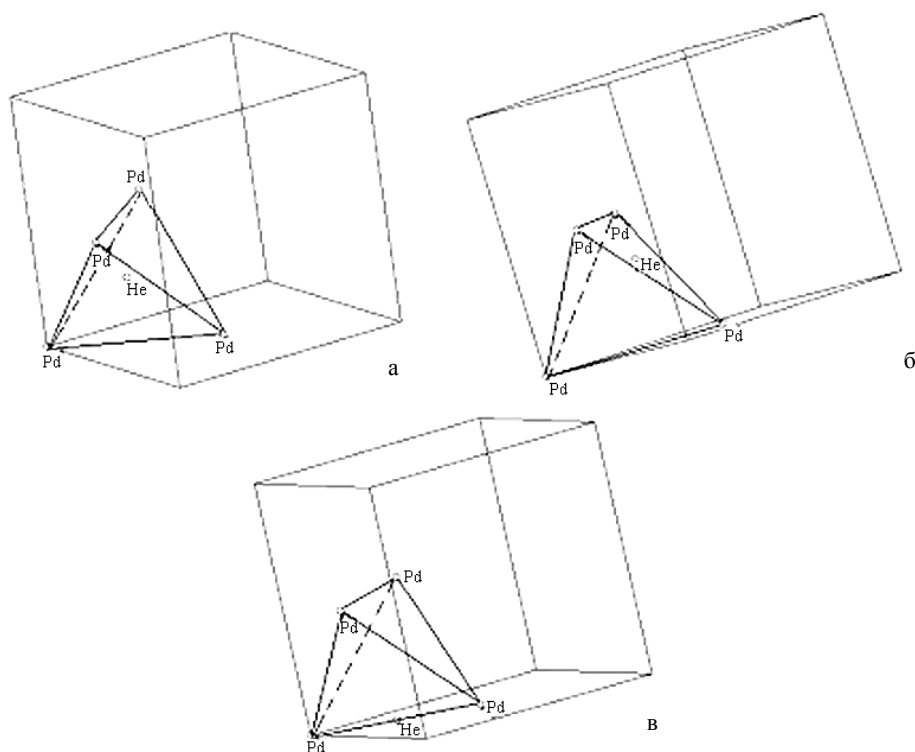


Рис. 7. Положения атомов примеси в междоузлиях решетки палладия

водорода и гелия из центра тетраэдра, образованного атомами палладия (положение (а)), в центр грани и центр ребра тетраэдра (положения (б) и (в)) соответственно. На рис. 8 показано изменение потенциальной энергии системы при перемещении атома водорода вдоль прямой, проходящей через атом палладия (вершина тетраэдра), центр тетраэдра и центр грани тетраэдра. Зависимость, представленная на рис. 8, получена полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

Таким образом, результаты расчетов показали, что наименьшую энергию активации имеет переход атомов из центра тетраэдра в направлении центра грани тетраэдра.

Таблица 2

Потенциальная энергия атомов водорода и гелия в различных междоузлиях палладия (ккал/моль)

Атом	Расчет методом ZINDO/1		
	а	б	в
H	-375,55	-357,01	-280,45
He	-914,94	-906,44	-847,4
Расчет методом PM3			
H	-104,5	-87,1	-22,1
Расчет методом MM+			
H	6,57	12,61	36,7
He	3,11	6,62	20,6

Таблица 3

Результаты расчета энергии активации

Атом	$\Delta E_d$ /, ккал/моль		$\Delta E_d$ /, эВ	
	б	в	б	в
	ZINDO/1			
H	18,54	95,1	0,81	4,14
He	8,5	67,54	0,37	2,94
PM3				
H	17,4	82,4	0,76	3,59
MM+				
H	6,04	30,13	0,26	1,31
He	3,51	17,49	0,15	0,76

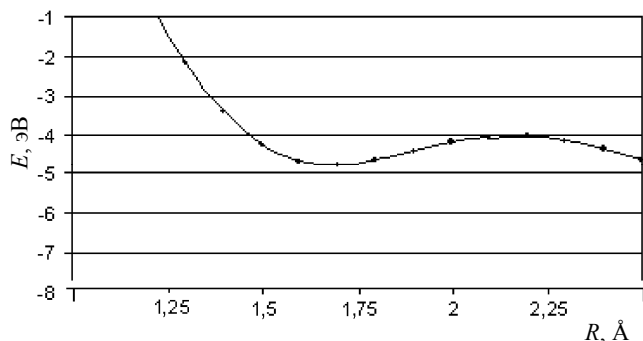


Рис. 8. Изменение потенциальной энергии системы при перемещении атома водорода

Значения энергии активации перехода в данном направлении будут использованы при дальнейших расчетах в качестве энергии активации диффузии.

## 6. Расчет коэффициентов диффузии при помощи соотношений статистической теории твердого тела

Перенос водорода в объеме и на поверхности металла выше рассматривался в приближении классической механики. В связи с малой массой атома водорода могут оказаться важными квантовые поправки. Кратко рассмотрим соотношения, описывающие частоты перехода между двумя соседними потенциальными ямами, характерные для обоих подходов.

В монографии [1] подробно представлен вывод зависимости коэффициентов диффузии примесных атомов в твердом теле. Одной из основных величин является частота перескоков атомов примеси по междоузлиям  $\nu$ . Зная величину  $\nu$ , можно перейти к вычислению коэффициента диффузии  $D$ . Для этого используется известное соотношение, связывающее коэффициент диффузии со среднеквадратичным смещением атома:

$$D_i = \frac{1}{6} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{t}. \text{ Для кристалла это соотношение}$$

имеет вид:  $D = \frac{1}{6} r_0^2 \nu$ , где  $r_0$  – расстояние между двумя соседними междоузлиями.

В классическом приближении для частоты перескоков примеси по междоузлиям справедливо соотношение [1]

$$\nu_d = \nu_0 \exp[-E_d / k_B T], \quad (1)$$

где  $E_d$  – энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера, отделяющего первоначальную и конечную конфигурации;  $\nu_0$  – частота тепловых колебаний атома примеси (или водорода) вблизи минимума потенциальной энергии. Для  $D$  справедлива следующая окончательная зависимость [1]:

$$D = \frac{1}{6} r_0^2 \nu_d = \frac{1}{6} r_0^2 \nu_0 \exp[-E_d / k_B T] = D_0 \exp[-E_d / k_B T]. \quad (2)$$

Когда перенос контролируется квантово-механическим туннельным переходом, частота перескоков может быть описана сходным выражением [5,6]

$$\nu_c = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\pi}{4E_c k_B T} \right)^{1/2} J_0^2 \exp[-E_c / k_B T]. \quad (3)$$

Здесь  $E_c$  – энергия, требуемая для установления так называемой совпадающей конфигурации, при которой водород делокализован над соседними потенциальными ямами;  $J_0$  – матричный элемент туннельного перехода. Выражение (3) справедливо только в опреде-

ленном температурном интервале  $T_u < T < T_h$  (см. рис. 9). Нижняя граница области применимости определяется возможностью классического описания колебаний атомов решетки ( $T_u \sim T_D/2$ ), где  $T_D$  – температура Дебая. Верхняя граница  $T_h$  определяется из условия совпадения частоты туннельного перехода (3) с классической частотой перескоков (1) ( $v_d \sim v_c$ ). При больших частотах преобладает классический механизм.

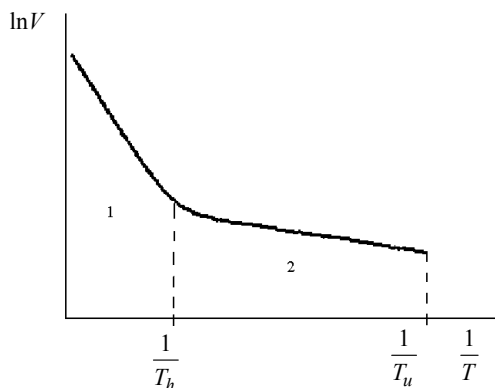


Рис. 9. Температурная зависимость частоты перескоков (классическое «1» и квантовое «2» приближение)

В общем случае, поскольку рассматриваемые механизмы перехода представляют собой пути одного процесса, суммарную частоту переходов можно определить как сумму частот переходов, осуществляющихся по классическому и квантовому механизму:  $v = v_d + v_c$ . Для палладия значение  $T_D$  составляет 271 К. Чтобы определить верхнюю границу применимости соотношения (3), необходимо рассчитать параметры  $E_c$  и  $J_0$  для диффузии изотопов водорода в палладии. В настоящее время такие расчеты проводятся. Нам известны результаты подобных расчетов для следующих систем: Н/Нб, D/Нб, Н/Та, D/Та [6].

Далее приведены результаты расчетов коэффициентов диффузии водорода в палладии в классическом приближении (2) для температур  $T \geq 400$  К (предполагается, что неравенство  $v_d \geq v_c$  заведомо выполняется). В табл. 4 представлены вычисленные в разделе 4 значения частот колебаний атомов водорода и гелия в решетке палладия и расчетные значения предэкспоненциального коэффициента  $D_0$ . Расчетные значения энергий активации диффузии  $E_d$  были приведены в табл. 3.

Таблица 4

Значения частот  $\nu$  и параметра  $D_0$ , используемые в расчетах коэффициента диффузии

Атом	$\nu_0$ , Гц Фурье анализ	$\langle \nu_0 \rangle$ , Гц Средняя частота	$r_0$ , Å	$D_0$ , $\frac{m^2}{c}$	$\langle D_0 \rangle$ , $\frac{m^2}{c}$
Н	$9 \cdot 10^{12}$ $5,12 \cdot 10^{13}$	$5,5 \cdot 10^{13}$	2,7	$1,09 \cdot 10^{-7}$ $6,22 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
He	$2 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	2,7	$2,43 \cdot 10^{-7}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$

Проведем сравнение известных экспериментальных зависимостей коэффициента диффузии водорода от температуры [3] и зависимости, вычисленной при помощи соотношения (2). Расчетная и экспериментальная зависимости коэффициента диффузии водорода показаны на рис. 10. Для расчета использованы следующие параметры:  $D_0 = 6,68 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_d = 25,37 \text{ кДж/моль}$  (0,26 эВ).

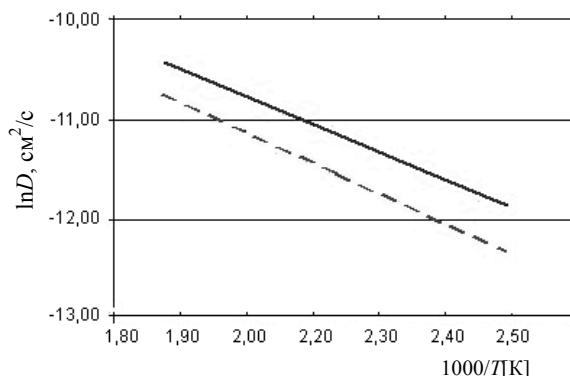


Рис. 10. Сравнение расчетной и экспериментальной зависимости от температуры коэффициента диффузии водорода в палладии (сплошная линия – экспериментальные данные [4])

Таблица 5

Экспериментальные и расчетные параметры диффузии водорода

Вид исследований	$D_0$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$E_d$ , $\text{кДж/моль}$	$D(430 \text{ К})$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D(530 \text{ К})$ , $\text{см}^2/\text{с}$
Эксперимент [4]	$5,6 \cdot 10^{-3}$	23,24	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Расчет	$6,7 \cdot 10^{-3}$	25,37	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$

В табл. 5 представлены результаты сравнения параметров диффузии водорода в палладии, полученные на основании экспериментальных данных и в результате расчетов. Видно, что результаты расчетов хорошо сопоставимы с экспериментальными данными.

## Заключение

Предложен метод расчета коэффициентов диффузии  $D$  атомов в твердом теле, включающий в себя молекулярно-динамические расчеты тепловых колебаний атомов в диапазоне времен  $\sim 10 \div 100$  пс, квантово-химические расчеты энергии активации для надбарьерной диффузии атомов в кристаллической решетке и применение закономерностей статистической теории твердого тела для окончательного расчета  $D$ .

При помощи разработанного метода проведены оценочные расчеты частот колебаний атомов водорода в решетке палладия при высоких температурах и с использованием потенциалов различных типов. Получен-

ные в результате расчетов значения коэффициентов диффузии согласуются по порядку величины с экспериментальными данными. Учет квантово-механического туннельного эффекта возможен при использовании соотношения (3) для определения частоты переходов атомов водорода между двумя соседними потенциальными ямами.

В дальнейшем, на наш взгляд, представляет интерес развитие метода применительно к расчетам коэффициентов диффузии для сложных систем, особенно для аморфных сплавов и нанокристаллических веществ, а также создание специальной программы на основе рассмотренного метода.

### Список литературы

1. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975.

2. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах// УФН. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107–1129.

3. Wang D., Ted B. Flanagan, Kirk L. Shanahan. Permeation and Diffusion of Hydrogen Through Pd Membranes. Chemistry Department, University of Vermont – Burlington. Westinghouse Savannah River Co. WSRC-MS-2002-00899, <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2002899/ms2002899.pdf>.

4. Аврамов П. В., Овчинников С. Г. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование. Новосибирск: Изд.-во СО РАН, 2000.

5. Flynn C. P., Stoneham A. M. // Phys. Rev. B 1970. Vol. 1. P. 3966.

6. Sundell G., Wahnstrom G.// Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92, No 15. P. 155901.

7. Raftii-Tabar H. and Sutton A. P.// Phil. Mag. 1991. Vol. 63(4). P. 217.

Статья поступила в редакцию 01.03.2006.

---