

Received: 22.06.2024

Revised: 22.07.2024



Accepted: 16.08.2024



DOI: 10.17804/2410-9908.2024.4.024-034

## CRITERIA FOR OBSERVING HYDROGEN TUNNELING IN METALS

V. B. Vykhodets<sup>a</sup> and T. E. Kurenykh<sup>b, \*</sup>

*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620137, Russia*

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9522-9147>  [vykhod@imp.uran.ru](mailto:vykhod@imp.uran.ru);

<sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9859-3374>  [kurenykh@imp.uran.ru](mailto:kurenykh@imp.uran.ru)

\*Corresponding author. Email: [kurenykh@imp.uran.ru](mailto:kurenykh@imp.uran.ru)

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russia

Tel.: +7 (343) 378-3846

Based on the analysis of the results of theoretical and experimental research, this study develops criteria that metals must meet for it to be possible to observe hydrogen tunneling in metals, as well as methods for measuring quantum diffusion coefficients. Firstly, the distance between the nearest equilibrium positions of hydrogen atoms in the metal lattice must be small enough, about 0.15 nm. Secondly, the Debye temperature of the metal must be low enough, below 350 K. Thirdly, the necessary condition for observing hydrogen tunneling is a correct choice of methods for measuring hydrogen diffusion coefficients. If the hydrogen diffusion coefficient according to the classical migration mechanism is about 10–11 m<sup>2</sup>/s or higher in the Debye temperature range, it is expedient to use indirect methods based on the Gorsky effect or on measuring the spin lattice relaxation rate via nuclear magnetic resonance (NMR). At lower values of the classical diffusion coefficient in the Debye temperature range of metals, to observe quantum diffusion, it is necessary to use the technique of direct online nuclear reaction analysis (NRAOL) alone or in combination with nuclear reaction analysis (NRA).

**Keywords:** hydrogen, metals, tunneling, observation criteria, equilibrium positions, Debye temperature, quantum diffusion, experimental techniques

### Acknowledgment

*The research was carried out under the state assignment from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme Function, No. 122021000035-6).*

### References

1. Fang, W., Richardson, J.O., Chen, J., Li, X.-Z., and Michaelides, A. Simultaneous deep tunneling and classical hopping for hydrogen diffusion on metals. *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119, 126001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.126001.
2. Emin, D., Baskes, M.I., and Wilson, W.D. Small-polaronic diffusion of light interstitials in bcc metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 42, 791–794. DOI: 10.1103/PhysRevLett.42.791.
3. Schober, H.R. and Stoneham, A.M. Diffusion of hydrogen in niobium. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60, 2307–2310. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.2307.
4. Sundell, P.G. and Wahnström, G. Activation energies for quantum diffusion of hydrogen in metals and on metal surfaces using delocalized nuclei within the density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92 (15), 155901. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.155901.
5. Di Stefano, D., Mrovec, M., and Elsässer, C. First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel. *Phys. Rev. B*, 2015, 92 (22), 224301. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224301.



6. Kimizuka, H., Ogata, S., and Shiga, M. Mechanism of fast lattice diffusion of hydrogen in palladium: interplay of quantum fluctuations and lattice strain. *Phys. Rev. B*, 2018, 97, 014102. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.014102.
7. Schober, H.R. and Stoneham, A.M. Diffusion of hydrogen in transition metals. *J. Less-Common Metals*, 1991, 172–174, 538–547. DOI: 10.1016/0022-5088(91)90174-3.
8. Stoneham, A.M. Non-classical diffusion procession. *J. Nucl. Mater.*, 1978, 69–70, 109–116. DOI: 10.1016/0022-3115(78)90239-8.
9. Kimizuka, H., Ogata, S., and Shiga, M. Unraveling anomalous isotope effect on hydrogen diffusivities in fcc metals from first principles including nuclear quantum effects. *Phys. Rev. B*, 2019, 100, 024104. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.024104.
10. Kimizuka, H., Mori, H., and Ogata, S. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: a path-integral quantum dynamics approach. *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 094110. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094110.
11. Yoshikawa, T., Takayanagi, T., Kimizuka, H., and Shiga, M. Quantum–thermal crossover of hydrogen and tritium diffusion in  $\alpha$ -iron. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 23113–23119. DOI: 10.1021/jp307660e.
12. Kashlev, Yu.A. Three regimes of diffusion migration of hydrogen atoms in metals. *Theor. Math. Phys.*, 2005, 145, 1590–1603. DOI: 10.1007/s11232-005-0185-8.
13. Qi, Z., Volkl, J., Lasser, R., and Wenzl, H. Tritium diffusion in V, Nb and Ta. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1983, 13, 2053–2062. DOI: 10.1088/0305-4608/13/10/015.
14. Flynn, C.P. and Stoneham, A.M. Quantum theory of diffusion with application to light interstitials in metals. *Phys. Rev. B*, 1970, 1, 3966–3978. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.3966.
15. Johnson, D.F. and Carter, E.A. Hydrogen in tungsten: absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion. *J. Mater. Res.*, 2010, 25, 315–327. DOI: 10.1557/jmr.2010.0036.
16. Jiang, D.E. and Carter, E.A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 064102. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102.
17. Vykhodets, V., Nefedova, O., Kurennykh, T., Obukhov, S., and Vykhodets, Ye. Quantum diffusion of deuterium in sodium. *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 7536–7539. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06231.
18. Vykhodets, V., Nefedova, O., Kurennykh, T., Obukhov, S., and Vykhodets, E. Debye temperature and quantum diffusion of hydrogen in body-centered cubic metals. *ACS Omega*, 2022, 7 (10), 8385–8390. DOI: 10.1021/acsomega.1c05902.
19. Vykhodets, V., Nefedova, O., Kurennykh, T., and Vykhodets, E. First observation of quantum diffusion in non-cubic metal: deuterium diffusion in In. *Metals*, 2023, 13, 394–405. DOI: 10.3390/met13020394.
20. Vykhodets, V., Nefedova, O., Kurennykh, T., and Danilov, S. Strong increase of tunneling rate of hydrogen in Indium in the presence of vacancies. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128 (6), 2730–2736. DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c08044.
21. Hagi, H. Diffusion coefficient of hydrogen in iron without trapping by dislocations and impurities. *Mater. Trans. JIM*, 1994, 35, 112–117. DOI: 10.2320/matertrans1989.35.112.
22. Bryan, W.L. and Dodge, B.F. Diffusivity of hydrogen in pure iron. *AICHE J.*, 1963, 9, 223–228. DOI: 10.1002/aic.690090217.
23. Nagano, M., Hayashi, Y., Ohtani, N., Isshiki, M., and Igaki, K. Hydrogen diffusivity in high purity alpha iron. *Scripta Metallurgica*, 1982, 16, 973–976. DOI: 10.1016/0036-9748(82)90136-3.
24. Messer, R., Blessing, A., Dais, S., Höpfel, D., Majer, G., Schmidt, C., Seeger, A., Zag, W., and Lässer, R. Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen diffusion, trapping, and site occupation in metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1986, 1986 (s2), 61–119. DOI: 10.1524/zpch.1986.1986.Suppl\_2.061.
25. Peterson, D.T. and Hammerberg, C.C. Diffusion of hydrogen in barium metal. *J. Less. Com. Met.*, 1968, 16 (4), 457–460. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90144-6.



Подана в журнал: 22.06.2024  
УДК 544.6:544.16:517.958  
DOI: 10.17804/2410-9908.2024.4.024-034

## КРИТЕРИИ ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

В. Б. Выходец<sup>a</sup>, Т. Е. Куренных<sup>b, \*</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137, Россия*

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9522-9147>  [vykhod@imp.uran.ru](mailto:vykhod@imp.uran.ru);

<sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-9859-3374>  [kurennykh@imp.uran.ru](mailto:kurennykh@imp.uran.ru)

\*Ответственный автор. Электронная почта: [kurennykh@imp.uran.ru](mailto:kurennykh@imp.uran.ru)  
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия  
Тел.: +7 (343) 378-38-46

В работе на основе анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований сформулированы критерии, которым должны удовлетворять металлы для наблюдения в них туннелирования водорода, и методики измерения коэффициентов квантовой диффузии. Во-первых, должно быть достаточно малым (на уровне 0,15 нм) расстояние между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в кристаллической решетке металла. Во-вторых, должна быть достаточно низкой температура Дебая металла, ниже 350 К. В-третьих, необходимым условием наблюдения туннелирования водорода является корректный выбор методики измерения коэффициентов диффузии водорода. Если в районе температуры Дебая коэффициент диффузии водорода по классическому механизму миграции находится на уровне 10–11 м<sup>2</sup>/с и выше, то целесообразно применять непрямые методики, основанные на эффекте Горского или измерении скорости спин-решеточной релаксации с помощью ядерного магнитного резонанса. При более низких значениях коэффициента классической диффузии в районе температуры Дебая металла для наблюдения квантовой диффузии необходимо применять прямую методику ядерных реакций в режиме онлайн или ее же в сочетании с методом ядерных реакций.

**Ключевые слова:** водород, металлы, туннелирование, критерии наблюдения, равновесные позиции, температура Дебая, квантовая диффузия, экспериментальные методики

### 1. Введение

В настоящее время считается, что существует два механизма миграции атомов в твердых телах: классический (надбарьерные прыжки) и квантовый (туннелирование). Оба механизма реализуются одновременно при любых температурах, но почти всегда скорость классической диффузии гораздо больше квантовой, и только в редких случаях квантовая доминирует. Благодаря этому и был экспериментально исследован массоперенос по механизму туннелирования. Как следствие, данные по квантовой диффузии малочисленны, и она экспериментально слабо изучена. Наблюдение туннелирования во всех случаях базировалось на регистрации перегибов на температурных зависимостях коэффициентов диффузии  $D(T)$  в координатах  $\log D - 1/T$ . Перегибы являются следствием конкуренции двух механизмов миграции атомов, ниже температуры перегиба  $T_b$  доминирует массоперенос по квантовому механизму миграции, а выше – по классическому. Малое число опытных данных по квантовой диффузии в первую очередь является следствием фундаментальных закономерностей квантовой механики для туннелирования. Этим объясняется, в частности, наблюдение туннелирования при диффузии только водорода – самого легкого элемента. Поскольку водород участвует во многих природных и технологиче-

ских процессах, работы по диффузии водорода составляют значительную часть диффузионных исследований и представляют интерес для материаловедения, квантовой химии, теорий диффузии, низкотемпературных технологий, астрофизики и других отраслей науки и техники [1–6]. Целью настоящей работы является формирование критериев, с помощью которых могут быть определены условия, необходимые для наблюдения квантовой диффузии водорода в твердых телах. Акцент при этом будет сделан конкретно на металлах, поскольку для других типов твердых тел опытные данные по квантовой диффузии водорода отсутствуют. Ранее вопрос о критериях, необходимых для наблюдения туннелирования, неоднократно обсуждался в литературе [7], и актуальность его рассмотрения в данной работе обусловлена появлением новых результатов. В работе будут проанализированы теоретические данные по этому вопросу, требования к характеристикам методик для измерения коэффициентов диффузии водорода, влияние температурных интервалов исследований на возможность наблюдения туннелирования и эмпирические закономерности, установленные в работах, в которых были получены или, напротив, не получены результаты по квантовой диффузии.

## 2. Теоретические результаты

Для теоретического описания квантовой диффузии водорода в металлах применено несколько подходов: концепция поляронов малого радиуса Флина и Стоунхэма [2, 4, 5, 7, 8], путь-интегральная молекулярно-динамическая модель Фейнмана [9, 10], теория функционала плотности [4, 5, 9], полуклассическая теория переходного состояния [5], центроидная и кольцевая полимерная молекулярная динамика [11], неравновесная статистическая термодинамика [12] и другие. В перечисленных теоретических работах рассматривали квантовую диффузию водорода в металлах с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, и впервые туннелирование водорода наблюдали около 50 лет назад [13] также в ОЦК-металлах. Объяснение перегибов на зависимостях  $D(T)$  в ОЦК-металлах было несомненным успехом теорий. Для протия в Nb и Ta это было сделано даже на количественном уровне [4, 7, 12]. Тем не менее в теоретических работах отсутствуют жесткие критерии, согласно которым обязательным условием наблюдения туннелирования водорода является указанный тип кристаллической решетки матрицы. Основная роль в теориях отводилась расстоянию между ближайшими равновесными позициями междоузельных атомов в кристаллической решетке. Отметим в связи с этим работу [7], в которой был сделан прогноз о возможности наблюдения туннелирования водорода в Lu, имеющем гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку. В ней учет квантовых эффектов при диффузии выполнен в модели полярона малого радиуса [14], вероятность перехода атома водорода между ближайшими равновесными позициями в решетке была найдена с использованием выражения золотого правила Ферми для скоростей квантовых переходов, а для физики фононов применена аппроксимация Борна – Оппенгеймера. В более поздних работах [4, 15, 16] были использованы другие, более современные модели, и в них получил подтверждение основной результат работы [7], согласно которому необходимым условием для наблюдения перегиба на зависимости  $D(T)$  является достаточно малое, примерно 0,15 нм, расстояние между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в решетке. Именно при столь малом расстоянии оказывалась достаточно высокой для экспериментального наблюдения вероятность туннельных переходов между ближайшими равновесными позициями атомов водорода, т. е. элементарного акта диффузии с помощью квантового механизма миграции. Это теоретическое заключение, учитывающее квантово-механическую природу процесса, вряд ли может быть подвергнуто ревизии, однако прогноз авторов работы [7] о возможности наблюдения туннелирования водорода в Lu оказался ошибочным. Это свидетельствует о том, что критерий достаточно малого расстояния между ближайшими равновесными позициями является необходимым, но не достаточным, и ошибочность упомянутого прогноза в теоретических работах обусловлена тем, что в них не были приняты во внимание другие обстоятельства, влияющие на возможность наблюдения квантовой диффузии.



### 3. Влияние температурного интервала исследований на возможность наблюдения туннелирования

В теоретических работах фигурировали различные точки зрения на влияние температурного интервала исследований на возможность наблюдения туннелирования водорода в металлах. В моделях, основанных на центроидной и кольцевой полимерной динамике [11], эти вопросы вообще не связаны друг с другом. Напротив, в работе [12], использующей положения неравновесной статистической термодинамики, показано, что перегиб на температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода, обусловленный переходом к туннельному механизму миграции, должен иметь место в районе температуры Дебая матрицы  $\theta_D$ . Из общих соображений также можно было предполагать, что коэффициент диффузии водорода относится к свойствам, для которых температура Дебая приближенно будет границей между квантовым и классическим поведением системы, как это имеет место для некоторых других свойств, которые зависят от спектров колебаний атомов, например для теплоемкости.

На рис. 1 представлены все полученные к настоящему времени экспериментальные данные по диффузии изотопов водорода в металлах, в которых наблюдались перегибы на температурной зависимости коэффициентов диффузии, связанные с переходом от классической диффузии к квантовой. Всего известно пять таких систем, и из рис. 1 видно, что в этих случаях можно говорить не только о том, что перегиб имеет место в районе температуры Дебая матрицы, но даже о практическом равенстве температур Дебая  $\theta_D$  и перегиба  $T_b$  на температурной зависимости коэффициентов диффузии. Для систем Nb–H, Ta–H, Na–D, In–D и K–D значения температур перегиба равны 250, 229, 160, 125 и 120 К, а температуры Дебая металлов – 260, 225, 155, 129 и 100 К соответственно. При этом погрешность в определении температур перегиба была не менее 10 К, и температуры Дебая известны примерно с такой же точностью, они зависят от методик их измерения.

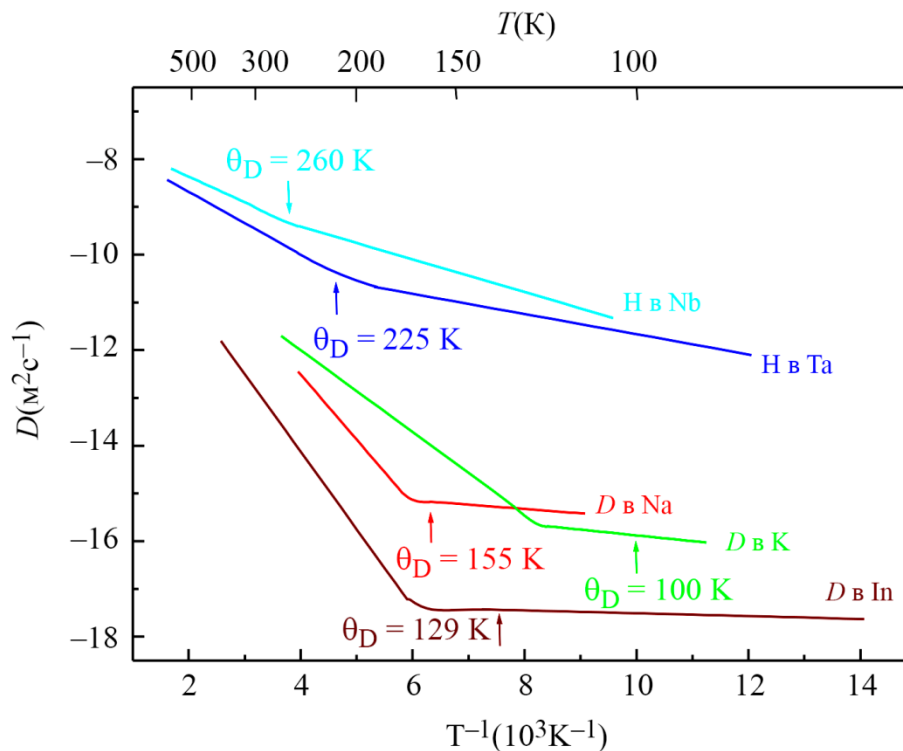


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии  $D$  против в Nb и Ta [13] и дейтерия в Na [17], K [18] и In [19, 20]: стрелками показаны значения температур Дебая  $\theta_D$  металлов

Из рис. 1 видно, что с температурой Дебая матрицы связан не только сам перегиб энергии активации диффузии, но и величина перегиба. Это иллюстрирует рис. 2, на котором величина перегиба характеризуется с помощью параметра  $\Delta Q/Q$ , где  $Q$  – энергия активации диффузии для температур  $T > T_b$ , а  $\Delta Q$  – изменение энергии активации при перегибе. На рис. 2 учтены все опубликованные данные по квантовой диффузии водорода в металлах, а также результаты по диффузии трех изотопов водорода в V [14] и протия в  $\alpha$ -Fe [21–23], в которых перегиб на температурной зависимости  $D(T)$  не наблюдали. Кроме того, на рис. 2 в качестве прогноза приведены несколько данных по  $\Delta Q/Q$  для систем, для которых либо вообще отсутствуют экспериментальные данные по диффузии изотопов водорода, либо они проводились для температурных интервалов, не включающих температуры Дебая.

Из рис. 2 видно, что для металлов с  $\theta_D < 160$  К значения  $\Delta Q/Q$  близки к 1, т. е. наблюдается очень сильный перегиб. При увеличении  $\theta_D$  выше 160 К значения  $\Delta Q/Q$  плавно уменьшаются, и при существующей точности диффузионного эксперимента перегибы на зависимостях  $D(T)$  можно зарегистрировать только для металлов, у которых  $T < 350$  К. Эта зависимость может быть важной и, не исключено, основной причиной сильной ограниченности опытных данных по туннелированию водорода в металлах. Другими словами, малое число опытных данных по туннелированию в значительной мере обусловлено высокими значениями температур Дебая у многих металлов – металлов с достаточно малым расстоянием между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в решетке. Таковыми являются металлы с ОЦК-решеткой, а также In, имеющий объемно-центрированную тетрагональную решетку [19]. Отметим, что представленный на рис. 2 результат по зависимости  $\frac{\Delta Q}{Q}(\theta_D)$  является эмпирическим, и он пока не имеет теоретического обоснования. На рис. 2 не приняты во внимание данные по диффузии изотопов водорода в системах Nb–D, Nb–T, Ta–D и Ta–T [13], они выпадают из общей закономерности. В этих системах в отличие от Nb–H и Ta–H не было зарегистрировано перегиба на зависимостях  $D(T)$ .

Кардинальное отличие квантовых свойств систем Nb–D, Nb–T, Ta–D и Ta–T от таковых для Nb–H и Ta–H может быть обусловлено отличающимися в них траекториями различных изотопов водорода при диффузии в ОЦК-решетке. Следует ожидать, что в системах с перегибами равновесными позициями атомов водорода являются тетраэдрические междоузлия, а без перегибов – октаэдрические. Эта гипотеза основана на следующих соображениях. Расстояния между ближайшими тетраэдрическими междоузлиями в ОЦК-решетке примерно в 1,5 раза меньше, чем между октаэдрическими, и этого достаточно, чтобы в двух типах систем на несколько порядков отличались значения туннельных матричных элементов [4], ответственных за вероятность туннелирования атомов. В классическом приближении равновесными позициями атомов водорода в Nb, Ta, W и  $\alpha$ -Fe по результатам DFT расчетов [4, 15, 16] являются тетраэдрические междоузлия, а октаэдрические междоузлия в элементарных актах миграции не участвуют. В то же время в моделях, учитывающих квантовые эффекты, октаэдрические междоузлия будут присутствовать на диффузионных траекториях [10], и в этих случаях перегибы на зависимостях  $D(T)$  будут отсутствовать из-за низкой вероятности туннелирования атомов водорода между равновесными позициями.

В качестве прогноза на рис. 2 показано, что в W, Mo и Cr не будут наблюдаться перегибы на зависимостях  $D(T)$  и, соответственно, не будут получены экспериментальные данные по диффузии водорода с помощью механизма туннелирования. Это обусловлено следующими соображениями. С одной стороны, эти металлы имеют ОЦК-решетку, для которой в литературе получены почти все результаты по туннелированию изотопов водорода. Однако, с другой стороны, из эмпирической зависимости  $\frac{\Delta Q}{Q}(\theta_D)$  следует, что туннелирование водорода в этих металлах не будет наблюдаться из-за высоких значений температур Дебая. Мы привели на рис. 2 расчетные данные по  $\Delta Q/Q$  для V, W, Mo и Cr, поскольку это технически важные материалы, широко применяющиеся в низкотемпературных технологиях. По нашим

оценкам, для них не следует ожидать при криогенных температурах повышенных значений коэффициентов диффузии водорода в сравнении с классическими моделями.

Кандидатами на наблюдение квантовой диффузии водорода в металлах в соответствии с изложенными выше результатами являются Ba, Eu, Rb и Cs. На рис. 2 в качестве прогноза показаны данные по  $\Delta Q/Q$  для них. При этом мы исходили из того, что все эти 4 металла имеют ОЦК-решетку и низкую температуру Дебая. Она примерно равна 120 К для Ba и Eu, 56 К для Cs и 40 К для Rb. Вопрос о возможности получения таких экспериментальных результатов для Ba, Eu, Rb и Cs будет рассмотрен в разделе 4.

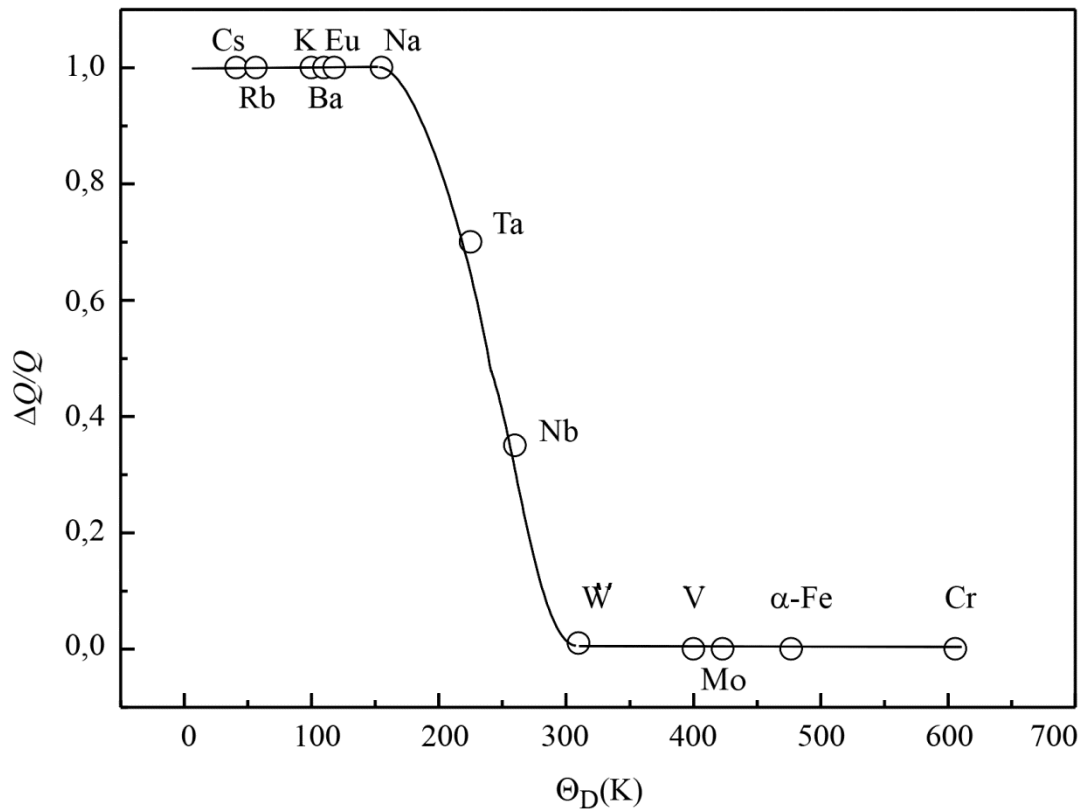


Рис. 2. Зависимость величины перегиба энергии активации диффузии  $\Delta Q/Q$  от температуры Дебая  $\Theta_D$  металла: кружки – экспериментальные данные для дейтерия в K [18], In [19] и Na [17], протия в Ta [13], Nb [13] и  $\alpha$ -Fe [21–23] и протия, дейтерия и трития в V [13]; треугольники – расчетные данные для изотопов водорода в Ba, Eu, Rb, Cs, W, Mo и Cr

#### 4. Влияние характеристик методик на возможность наблюдения туннелирования водорода

Все наблюдения квантовой диффузии водорода в металлах имели место при низких (по диффузионным масштабам) температурах, от 90 до 250 К. Для измерения коэффициентов диффузии при низких и криогенных температурах применяли три метода: два не прямых, основанных на эффекте Горского [13] и измерении скорости спин-решеточной релаксации с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [24], и прямые методы ядерных реакций (NRA) и ядерных реакций в режиме онлайн (NRAOL) [20], использующие диффузионные уравнения Фика. Нижний предел измеряемых значений  $D$  для NRAOL при совместном применении с NRA составляет около  $10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с, а верхний –  $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с [20]. С помощью двух не прямых методов измерения  $D$  проводили для интервала от  $10^{-8}$  до  $10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с [13, 24]. Видно, что прямой и не прямые методы существенно различаются по интервалам измеряемых значений коэффициентов диффузии, и поэтому для некоторых металлов целесообразно использовать только не прямые методы, а для других – прямые. Кроме того, имеются и другие особен-

ности рассматриваемых методик, которые необходимо учитывать при постановке экспериментальных исследований. NRAOL является ускорительной методикой, основанной на использовании реакции  ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$  на ядрах дейтерия, поэтому она применима для исследования диффузии только одного изотопа водорода – дейтерия. Это является недостатком ядерно-физической методики, и непрямые методики превосходят ее по изотопной чувствительности. Например, исследования диффузии в V, Nb и Ta с помощью эффекта Горского были проведены для всех трех изотопов водорода [13]. Эта особенность методики Горского может иметь важное значение, поскольку исследования изотопного эффекта при туннелировании могут быть также использованы для идентификации механизма миграции атомов [12], классического или квантового. Таким образом, можно констатировать, что существующие методики для измерения коэффициентов диффузии водорода при низких и криогенных температурах имеют ограниченные области применения либо по металлам, либо по изотопам водорода.

Наибольшие перспективы в исследовании квантовой диффузии водорода в металлах в настоящее время связаны с применением методики NRAOL. При ее использовании образец размещается в вакуумной камере ускорительной установки, осуществляется его непрерывное облучение дейтронами, и при их имплантации происходит формирование в образце внутреннего источника диффузии атомов дейтерия. Одновременно в камере ускорительной установки проводится изотермический диффузионный отжиг образца, в том числе при криогенных температурах, и измерение с помощью ядерной реакции  ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$  концентрационных профилей  $c(x,t)$ , где  $c$  – концентрация дейтерия на глубине  $x$  в образце при времени  $t$  диффузионного отжига. Значения  $D$  при применении NRAOL, как и других прямых методов, находят при математической обработке профилей  $c(x,t)$ . Особенности NRAOL являются одновременное формирование источника диффузии и диффузионной зоны, а также использование облучения на ускорителе для двух целей: создания источника диффузии и измерения профилей  $c(x,t)$ . Они обусловили применимость NRAOL для низкотемпературных исследований, для металлов, которым противопоказан отжиг в водородсодержащих средах при диффузионных исследованиях из-за их разрушения, а также для материалов, которые не растворяют водород. В итоге практически универсальный характер методики NRAOL при измерении коэффициентов диффузии дейтерия ограничен только одним объектом исследований – литием и материалами с его высокими концентрациями. Это обусловлено тем, что при взаимодействии ядер лития с ускоренными дейтронами протекают ядерные реакции, которые конкурируют с реакцией  ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ . При этом выход от конкурирующих реакций превосходит таковой от реакции на имплантированном дейтерии.

При выборе методики для исследования квантовой диффузии водорода наиболее простым является вариант, при котором для объекта исследований имеются данные по диффузии водорода по классическому механизму атомных прыжков. В этом случае с помощью экстраполяции по уравнению Аррениуса можно оценить значение коэффициента диффузии при температуре Дебая металла и на этом основании определить методику, которую целесообразно использовать при исследовании туннелирования в данном металле. При этом также нужно учитывать значения температуры Дебая  $\theta_D$  металла и расстояния между ближайшими равновесными позициями атомов в кристаллической решетке, которые определяют возможность наблюдения квантовой диффузии. Эту процедуру можно проиллюстрировать на примере Ва. Во-первых, он имеет ОЦК-решетку, поэтому для него можно ожидать, что расстояние между ближайшими равновесными позициями будут достаточно малыми для наблюдения туннелирования. Во-вторых, у Ва достаточно низкая температура Дебая – около 120 К. Наконец, для Ва имеются результаты по диффузии водорода в интервале от 200 до 600 °С [25], что позволяет оценить с помощью экстраполяции значение коэффициента диффузии водорода при температуре Дебая. При реализации такой процедуры было установлено, что для исследования квантовой диффузии дейтерия в Ва будет целесообразно применять методику NRAOL. Для многих металлов условия для применения такой процедуры отсутствуют. Это имеет место, в частности, для Eu, Cs и Rb, прогноз для которых по  $\Delta Q/Q$  представлен на рис. 2.



С одной стороны, эти металлы имеют достаточно низкую температуру Дебая и ОЦК-решетку, что благоприятствует наблюдению туннелированию водорода, но для них отсутствуют какие-либо данные, с помощью которых можно было бы оценить значения коэффициентов диффузии водорода при температурах Дебая. Еще более сложной является ситуация с Cs и Rb, которые также имеют ОЦК-решетку и низкие температуры Дебая. Для этих металлов значения  $\theta_D$  составляют, соответственно, 56 и 40 К. Поскольку при столь низких температурах диффузионные исследования водорода в металлах ранее не проводились, в этих случаях нет возможности отдать предпочтение той или иной методике исследования туннелирования водорода.

## 5. Заключение

Туннелирование, наряду с надбарьерными прыжками атомов, является одним из двух существующих механизмов миграции атомов в твердых телах. В то же время имеет место парадоксальная ситуация: для этого формально самостоятельного механизма миграции опытные данные по квантовой диффузии получены только для изотопов водорода в пяти металлах. В этой работе на основе анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований сформулированы критерии, которым должны удовлетворять металлы для наблюдения в них туннелирования водорода, и методики измерения коэффициентов квантовой диффузии. Во-первых, должно быть достаточно малым (на уровне 0,15 нм) расстояние между ближайшими равновесными позициями атомов водорода в кристаллической решетке металла. Этому условию удовлетворяют большинство металлов, имеющих ОЦК- или ОЦТ-решетки. В то же время не исключены и реально имеются случаи, когда у различных изотопов водорода в ОЦК-металлах будут отличаться диффузионные траектории атомов водорода. Как следствие, для некоторых изотопов водорода не будет наблюдаться квантовая диффузия в ОЦК-металлах. Во-вторых, условием наблюдения туннелирования является достаточно низкая температура Дебая металла, ниже 350 К. Наконец, необходимым условием наблюдения туннелирования водорода является корректный выбор методики измерения коэффициентов диффузии водорода. Если в районе температуры Дебая коэффициент диффузии водорода по классическому механизму миграции находится на уровне  $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с и выше, то целесообразно применять непрямые методики, основанные на эффекте Горского или измерении скорости спин-решеточной релаксации с помощью ЯМР. При более низких значениях коэффициента классической диффузии в районе температуры Дебая металла для наблюдения квантовой диффузии необходимо применять прямую методику NRAOL или ее же в сочетании с NRA.

## Благодарность

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Функция», № 122021000035-6).*

## Литература

1. Simultaneous deep tunneling and classical hopping for hydrogen diffusion on metals / W. Fang, J. O. Richardson, J. Chen, X.-Z. Li, A. Michaelides // Phys. Rev. Lett. – 2017. – Vol. 119. – P. 126001. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.126001.
2. Small-polaronic diffusion of light interstitials in bcc metals / D. Emin, M. I. Baskes, W. D. Wilson // Phys. Rev. Lett. – 1979. – Vol. 42. – P. 791–794. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.42.791.
3. Schober H. R., Stoneham A. M. Diffusion of hydrogen in niobium // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 60. – P. 2307–2310. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.2307.

4. Sundell P. G., Wahnström G. Activation energies for quantum diffusion of hydrogen in metals and on metal surfaces using delocalized nuclei within the density-functional theory // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92 (15). – P. 155901. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.155901.
5. Di Stefano D., Mrovec M., Elsässer C. First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel // *Phys. Rev. B.* – 2015. – Vol. 92 (22). – P. 224301. – DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224301.
6. Kimizuka H., Ogata S., Shiga M. Mechanism of fast lattice diffusion of hydrogen in palladium: Interplay of quantum fluctuations and lattice strain // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97. – P. 014102. – DOI: 10.1103/PhysRevB.97.014102.
7. Schober H. R., Stoneham A. M. Diffusion of hydrogen in transition metals // *J. Less-Common Metals.* – 1991. – Vol. 172–174. – P. 538–547. – DOI: 10.1016/0022-5088(91)90174-3.
8. Stoneham A. M. Non-classical diffusion procession // *J. Nucl. Mater.* – 1978. – Vols. 69–70. – P. 109–116. – DOI: 10.1016/0022-3115(78)90239-8.
9. Kimizuka H., Ogata S., Shiga M. Unraveling anomalous isotope effect on hydrogen diffusivities in fcc metals from first principles including nuclear quantum effects // *Phys. Rev. B.* – 2019. – Vol. 100. – P. 024104. – DOI: 10.1103/PhysRevB.100.024104.
10. Kimizuka H., Mori H., Ogata S. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 094110. – DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094110.
11. Quantum–thermal crossover of hydrogen and tritium diffusion in  $\alpha$ -iron / T. Yoshikawa, T. Takayanagi, H. Kimizuka, M. Shiga // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 23113–23119. – DOI: 10.1021/jp307660e.
12. Kashlev Ya. A. Three regimes of diffusion migration of hydrogen atoms in metals // *Theor. Math. Phys.* – 2005. – Vol. 145. – P. 1590–1603. – DOI: 10.1007/s11232-005-0185-8.
13. Tritium diffusion in V, Nb and Ta / Z. Qi, J. Volkl, R. Lasser, H. Wenzl // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1983. – Vol. 13. – P. 2053–2062. – DOI: 10.1088/0305-4608/13/10/015.
14. Flynn C. P., Stoneham A. M. Quantum theory of diffusion with application to light interstitials in metals // *Phys. Rev. B.* – 1970. – Vol. 1. – P. 3966–3978. – DOI: 10.1103/PhysRevB.1.3966.
15. Johnson D. F., Carter E. A. Hydrogen in tungsten: absorption, diffusion, vacancy trapping, and decohesion // *J. Mater. Res.* – 2010. – Vol. 25. – P. 315–327. – DOI: 10.1557/jmr.2010.0036.
16. Jiang D. E., Carter E. A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 064102. – DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102.
17. Quantum diffusion of deuterium in sodium / V. Vykhodets, O. Nefedova, T. Kurennykh, S. Obukhov, Ye. Vykhodets // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – Vol. 123. – P. 7536–7539. – DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06231.
18. Debye temperature and quantum diffusion of hydrogen in body-centered cubic metals / V. Vykhodets, O. Nefedova, T. Kurennykh, S. Obukhov, E. Vykhodets // *ACS Omega.* – 2022. – Vol. 7 (10). – P. 8385–8390. – DOI: 10.1021/acsomega.1c05902.
19. First observation of quantum diffusion in non-cubic metal: deuterium diffusion in In / V. Vykhodets, O. Nefedova, T. Kurennykh, E. Vykhodets // *Metals.* – 2023. – Vol. 13. – P. 394–405. – DOI: 10.3390/met13020394.
20. Strong increase of tunneling rate of hydrogen in Indium in the presence of vacancies / V. Vykhodets, O. Nefedova, T. Kurennykh, S. Danilov // *J. Phys. Chem. C.* – 2024. – Vol. 128 (6). – P. 2730–2736. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c08044.
21. Hagi H. Diffusion coefficient of hydrogen in iron without trapping by dislocations and impurities // *Mater. Trans. JIM.* – 1994. – Vol. 35. – P. 112–117. – DOI: 10.2320/matertrans1989.35.112.
22. Bryan W. L., Dodge B. F. Diffusivity of hydrogen in pure iron // *AIChE J.* – 1963. – Vol. 9. – P. 223–28. – DOI: 10.1002/aic.690090217.
23. Hydrogen diffusivity in high purity alpha iron / M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Ishiki, K. Igaki // *Scripta Metallurgica.* – 1982. – Vol. 16. – P. 973–976. – DOI: 10.1016/0036-9748(82)90136-3.

24. Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen diffusion, trapping, and site occupation in metals / R. Messer, A. Blessing, S. Dais, D. Höpfel, G. Majer, C. Schmidt, A. Seeger, W. Zag, R. Lässer // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1986. – 1986 (s2). – P. 61–119. – DOI: 10.1524/zpch.1986.1986.Suppl\_2.061.
25. Peterson D. T., Hammerberg C. C. Diffusion of hydrogen in barium metal // J. Less. Com. Met. – 1968. – Vol. 16. – P. 457–460. – DOI: 10.1016/0022-5088(68)90144-6.