Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. А. Кашлев, Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах, *ТМФ*, 2005, том 145, номер 2, 256–271

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1900>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.208.226.222

26 апреля 2023 г., 16:36:23

© 2005 г.

Ю. А. Кашлев*

ТРИ РЕЖИМА ДИФФУЗИОННОЙ МИГРАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

Классическая теория диффузии не смогла объяснить температурный излом энергии активации и аномальный изотопический эффект, который наблюдается в условиях миграции атома водорода в ОЦК-металлах. Представлена теория, основанная на уравнениях квантовой статистической механики, позволяющая дать полную интерпретацию обоих указанных явлений. Рассматриваются три возможных механизма элементарного акта диффузии водорода в металлах: надбарьерный скачок, термически активированный туннельный переход, а также туннелирование, обусловленное распадом локальной деформации вблизи атома водорода.

Ключевые слова: квантовая статистическая механика, атом водорода, металл, диффузия, скачок атома, туннелирование, энергия активации.

1. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ИСТЕЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ЧАСТИЦ ИЗ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО МИНИМУМА

В основе большинства квантовых теорий диффузии водорода в металлах [1]–[5] лежит концепция прыжковой проводимости поляронов малого радиуса [6]. Существенные недостатки теории поляронов применительно к задачам диффузии атомов водорода (АВ) обсуждались во многих статьях, в том числе в обзоре [7]. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы дать совсем иной подход к этой проблеме, который достаточно близок к основной концепции химической кинетики [8].

Рассмотрим диффузионную миграцию легкой примеси в одномерной модели кристалла. В качестве модельного потенциала будем использовать потенциал симметричной ямы с двумя ячейками, у которой расстояние между минимумами равно d . В этой модели полную систему можно разделить на три подсистемы: термостат, включающий решетку и электроны $\{1\}$, легкую частицу в левой потенциальной яме $\{2\}$ или в правой яме $\{3\}$. Равновесному распределению в конфигурационном пространстве соответствуют локализованные состояния легких частиц в междоузлиях кристалла. Миграция таких частиц является скачкообразной, поскольку время оседлой жизни частицы при температуре $\beta_1^{-1} \sim 10^3$ К по порядку величины равно 10^{-8} – 10^{-9} с., а время движения через потенциальный барьер – 10^{-13} с. Понятно, что в этих условиях полная система достаточно близка к термодинамическому равновесию. Тогда в случае слабого

*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия. E-mail: pm@ultra.imet.ac.ru

взаимодействия частиц с термостатом общее выражение для константы скорости (КС) истечения частиц из потенциального минимума может быть записано в виде [9]

$$R = \frac{1}{8} |J_{23}|^2 \frac{1}{\Omega^2} \sum_{s''} \sum_{s \leq s_0} B_{s''} \gamma_{s''} {}_1F_1(-s'', 1; r'(s)). \quad (1)$$

Здесь использована система единиц, в которой $\hbar = k_B = 1$, Ω – собственная частота колебания частиц в яме $\{2\}$ (или $\{3\}$), $\omega_s = \Omega s$ – уровень энергии в гармонической яме, $\gamma_{s''} = \omega_{s''} / \Omega \tau_1$ – затухание,

$$\tau_1^{-1} = 2\pi \sum_q |I_q|^2 \tilde{\varphi}(\beta_1 \omega_q) \delta(\Omega - \omega_q)$$

– частота релаксации энергии, $I_q = \kappa_0 (\tilde{N} M m \Omega \omega_q)^{-1/2} \cos(qd/2)$, M и m – масса атома решетки и мигрирующей частицы, соответственно, $\tilde{N}$ – число атомов в линейной цепочке, ω_q – энергия фонона, κ_0 – константа связи, входящая в энергию взаимодействия, $\tilde{\varphi}(x) = (e^x - 1)^{-1}$, $\omega_{s_0} = \Omega s_0$, ${}_1F_1(\alpha, 1; x)$ – вырожденная гипергеометрическая функция. Коэффициент $B_{s''}$, входящий в кинетический коэффициент (1), удовлетворяет уравнению

$$\sum_{s''} B_{s''} {}_1F_1(-s'', 1; r') = 2n_s. \quad (2)$$

Здесь n_s – функция распределения частиц в состоянии равновесия, а переменная r' определяется из трансцендентного уравнения

$$r' \{ {}_1F_1(s, 1; r') + \Delta_{sr'} \} = s {}_1F_1(s, 1; r') + \{1 - e^{-\xi}\} \times \\ \times \{ s {}_1F_1(s-1, 1; r') - (s+1) {}_1F_1(s, 1; r') \}, \quad (3)$$

где $\Delta_{sr'} = {}_1F_1(s+1, 2; r') - {}_1F_1(s, 2; r')$, $\xi = \beta_1 \Omega$, $r' = \alpha(\rho)s$, $\rho = e^\xi$; условие слабого взаимодействия имеет вид $\gamma_s^2 \ll \Omega^2$, $\omega_{s_0} = U_0$ – высота барьера.

Преобразуем выражение (1). Во-первых, определим приближенное значение величины r' . В задачах диффузии выполняется условие $\xi \ll 1$, при котором величина $\alpha(\rho)$ слабо зависит от температуры. В случае $\xi \ll 1$ можно считать, что $\alpha(\rho) \simeq 1$ и, следовательно, $r' \simeq s$. Во-вторых, в квазиклассическом приближении ω_s и r' можно заменить непрерывными переменными ε и $r' = \beta_1 \varepsilon$. Для обеспечения быстрой сходимости ряда по s'' в выражении (1) воспользуемся заменой, которая с успехом применялась в работах [8], [9]. А именно, заменим s'' дискретной величиной η_r – корнем трансцендентного уравнения, явный вид которого дан ниже. После замены сумма по s'' и s из (1) запишется в виде

$$\frac{1}{\tau_1} \sum_r B(\eta_r) \eta_r \int_0^{U_0} d\varepsilon g(\varepsilon) {}_1F_1(-\eta_r, 1; r'(\varepsilon)), \quad (4)$$

где $g(\varepsilon)$ – плотность числа состояний мигрирующих частиц.

Прежде чем записать уравнение для η_r , отметим, что в состоянии, близком к термодинамическому равновесию, распределение частиц является бoльцмановским и вместе с

тем “обрезанным” при значении ε , равном пороговой энергии ε^* , которая определяется глубиной потенциальной ямы U_0 . Имеем

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} e^{\beta_1(\mu_2 - \varepsilon)} & \text{при } \varepsilon \leq \varepsilon^*, \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \varepsilon^*. \end{cases}$$

Как обычно, химический потенциал подсистемы мигрирующих частиц μ_2 находится из условия нормировки числа частиц. Поскольку обрезание функции $n(\varepsilon)$ приходится на область больших значений ε , будем считать, что в уравнении для $B(\eta_r)$ безразмерная энергия $\beta_1\varepsilon$ такова, что выполняется условие $r'(\varepsilon) \gg 1$. Тогда в (2), где $B_{s''}$ заменяется на функцию $B(\eta_r)$, гипергеометрическая функция может быть заменена ее асимптотическим значением ${}_1\tilde{F}_1(\alpha, 1; x)$, так что (2) принимает вид

$$2\Lambda_2 e^{-r'(\varepsilon)} = \sum_r B(\eta_r) {}_1\tilde{F}_1(-\eta_r, 1; r'(\varepsilon)), \quad (5)$$

где $\Lambda_2 = e^{\beta_1\mu_2}$. Теперь нетрудно записать уравнение для η_r , если учесть вид правой части (5) и форму распределения $n(\varepsilon)$:

$${}_1\tilde{F}_1(-\eta_r, 1; r'(\varepsilon^*)) = 0. \quad (6)$$

Если в разложении функции ${}_1\tilde{F}_1(-\eta_r, 1; r')$ сохранить старшие члены и пренебречь поправками порядка $(\varepsilon^*\beta_1)^{-1}$, то корни уравнения (6) можно записать в виде

$$\eta_r(\zeta) = (r-1) + \{(r-1)!\}^{-2} \zeta^{2r-1} e^{-\zeta}, \quad (7)$$

где $\zeta = \beta_1\varepsilon^*$.

Первый корень η_1 является наименьшим. При $\zeta \sim 10$ его порядок относительно следующих корней $\eta_2, \eta_3, \dots$ не превышает 10^{-3} – 10^{-4} . В этом случае сумма членов ряда (4), соответствующих $\eta_2, \eta_3, \dots$, мала по сравнению с первым членом, а это означает, что для расчета КС (1) достаточно вычислить первый коэффициент $B(\eta_1)$ и ограничиться выражением

$$B(\eta_1) \int d\varepsilon g(\varepsilon) {}_1F_1(-\eta_1, 1; r'(\varepsilon)).$$

Решение уравнения (6) может быть получено методами численного интегрирования, но в двух областях ζ это решение удастся записать в аналитической форме:

$$\eta_1(\zeta) = \begin{cases} \zeta e^{-\zeta} & \text{при } \zeta \gg 1, \\ \zeta e^{-\zeta} [1 + 2 \text{Ker}(\zeta/2, 2)] & \text{при } 7 > \zeta > 2, \end{cases} \quad (8a)$$

где $\text{Ker}(x)$ – функция Кельвина.

Ограничимся первым членом в правой части (5), затем проинтегрируем по $d\varepsilon$ обе части полученного таким образом уравнения с весовым множителем $g(\varepsilon)$. Учитывая указанные преобразования и обозначение J_{23} для матричного элемента перехода, КС (1) запишем в виде

$$R = |J_{23}|^2 \eta_1(\zeta) \tilde{\varphi}(\xi) \frac{1}{2\tau_1} \Omega^{-2}, \quad (9)$$

где

$$\frac{1}{\tau_1} = \left\{ \frac{\tilde{\Omega}_0}{2\pi} \right\} \left\{ \frac{\varkappa_0^2}{M m v_s^3} \right\}$$

– частота релаксации энергии за счет однофононных процессов рассеяния, $\tilde{\Omega}_0$ – объем, приходящийся на один узел решетки.

2. НАДБАРЬЕРНЫЕ СКАЧКИ АВ В ГЦК-МЕТАЛЛАХ

Прежде всего рассмотрим конфигурационный рельеф АВ в двух типах решетки (см. приложение 1). Топология рельефа на грани элементарной ячейки ОЦК-металла показана на рис. 1, где за начало отсчета энергии принято дно потенциальной ямы в тетраэдрической (Т) позиции, a_B – радиус Бора, а линии равной энергии даны в единицах 10^{-3} эВ. Согласно рис. 1 Т-позиции разделены потенциальными барьерами, а область Т–Т перехода имеет седловую точку S , расположенную в окрестности треугольной позиции. Октаэдрические (О) позиции также соответствуют седловым точкам, а именно, в направлении О–Т потенциал уменьшается, но в направлении, перпендикулярном ему, возрастает. Это обстоятельство можно рассматривать как доказательство малой вероятности локализации АВ в О-позициях.

Рис. 1

При движении в направлении объемной диагонали элементарной ячейки ГЦК-металла имеется глубокая потенциальная яма в центре куба (О-позиция) и мелкие ямы в Т-позициях. В качестве примера потенциал АВ в меди (система (Cu–H)) представлен на рис. 2. Энергетические уровни, показанные на этом рисунке, вычислены с использованием аппроксимирующей потенциальной функции $V_1(x) = V_0 \{1 - \text{ch}^{-2}(\alpha x)\}$. Отметим, что вблизи вершины потенциального барьера уровни энергии сгущаются, так что переходы АВ между возбужденными состояниями за счет однофононного рассеяния возможны. Это обстоятельство является существенным, поскольку частота релаксации τ_1^{-1} в (1) определена в условиях однофононного процесса рассеяния. Кроме того, отметим, что в яме, расположенной в Т-позиции, имеется локальный уровень. Это означает, что в Т-позициях ГЦК-металлов возможна локализация АВ, что подтверждается экспериментально [10].

Рис. 2

Из формы потенциального рельефа следует, что в ГПК-металлах реализуются надбарьерные перескоки АВ по междоузлиям разного типа О–Т–О с энергией активации U_0 . (Как показано на рис. 2, для системы (Cu–H) теоретическое значение $U_0 = 0.40$ эВ, а экспериментальное значение $U_0 = 0.402$ эВ [11].) Что же касается прямого скачка из О-позиции в центре куба в О-позицию на середине ребра, то такой переход не реализуется, поскольку в этом случае потребовалось бы преодолевать значительно больший потенциальный барьер.

Подставим $\eta_1(\zeta)$ из (8а) в (9). Кроме того, заменим в (9) матричный элемент перехода $\{2\} \rightarrow \{3\}$ на матричный элемент надбарьерного скачка $\tilde{J}_{23}$. В результате КС надбарьерных переходов О–Т–О при $\zeta = \beta_1 U_0 \gg 1$ запишется в следующем виде:

$$R(f) = \frac{1}{2} |\tilde{J}_{23}|^2 \zeta e^{-\zeta} \tilde{\varphi}(\xi) \frac{1}{\tau_1 \Omega^2}. \quad (10)$$

Вводя явный вид $\tilde{J}_{23}$, необходимо учесть, что в момент перехода О–Т–О мигрирующий атом смещает ионы решетки, расположенные в непосредственной близости от него. Поэтому при записи $\tilde{J}_{23}$ нельзя использовать модель жесткой решетки, а следовательно, и приближении Кондона [4]. Если использовать коэффициент прохождения АВ, меньший единицы [5], то в самом простом варианте имеем

$$|\tilde{J}_{23}|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{2\pi} \right)^2 \text{Erfc} \left(\left| \frac{U_{\text{eff}}}{\sqrt{2} \sigma} \right| \right). \quad (11)$$

Здесь $\text{Erfc}(x)$ – дополнительный интеграл вероятности, U_{eff} – эффективный барьер, являющийся разницей между барьером в седловой точке и упругой энергией смещения атомов решетки под воздействием АВ, σ^2 – флуктуации квадрата высоты барьера, вызванные флуктуациями в подсистеме фононов.

3. ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ АВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАСПАДОМ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОЦК-РЕШЕТКИ

Координату Т-позиции в левом верхнем углу на рис. 1 обозначим χ (подсистема $\{2\}$), а координату другой Т-позиции — χ' (подсистема $\{3\}$). Потенциал ямы в точке χ обозначим $v_\lambda(\chi)$, где индекс λ означает отсутствие локальной деформации. Учитывая кривизну дна гармонической ямы, нетрудно вычислить диаграмму ее энергетических уровней.

Расчет, выполненный в гармоническом приближении, показал, что в яме $v_\lambda(\chi)$ имеется всего один уровень $E_1 = \omega_1$ (в случае системы (Nb—H) $E_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ эВ), и если он занят, то полная протяженность волновой функции АВ совпадает с шириной потенциального барьера между ямами $v_\lambda(\chi)$ и $v_\lambda(\chi')$. Это обстоятельство предопределяет высокую вероятность туннельного перехода АВ между уровнями основного состояния потенциальных ям $v_\lambda(\chi)$ и $v_\lambda(\chi')$. Тем не менее делокализация АВ за время $\sim 2\pi/\omega_1$ все-таки не происходит. Дело в том, что в результате взаимодействия АВ с полем деформации около примесного атома образуется глубокая потенциальная яма, в которой локализуется АВ (эффект самозахвата). Причем, как показывает оценка, область локализации в этом случае меньше размеров дна глубокой потенциальной ямы.

Из сказанного следует, что АВ может совершить туннельный переход $\{2\} \rightarrow \{3\}$, если вследствие тепловой флуктуации локальная деформация будет разрушена так, что соседние ионы займут положения в узлах идеальной ОЦК-решетки. После перехода локальная деформация захватит АВ в новой Т-позиции. КС, заданную уравнением (9), модифицируем таким образом, чтобы она соответствовала туннельному переходу указанного типа. Для этого достаточно в (9) заменить вероятность возбуждения АВ $\eta_1(\zeta)$ на плотность вероятности тепловой флуктуации $\mathcal{P}(\beta_1)$, разрушающей деформацию. Считая распределение флуктуаций гауссовским, имеем

$$\mathcal{P}(\beta_1) = (2\pi)^{-1/2} e^{-\beta_1 w_{\lambda\lambda'}},$$

где $w_{\lambda\lambda'}$ — минимальная работа, которую необходимо совершить, чтобы перевести подсистему $\{2\}$ из равновесного состояния при наличии локальной деформации (индекс λ') в состояние в той же Т-позиции, но без деформации. Естественно, J_{23} в (9) следует заменить на матричный элемент прямого туннельного перехода $J_{\chi\chi'}$. При прямом переходе никаких смещений ионов во время туннелирования не происходит [2]. В результате общее выражение (9) дает

$$R^{(p)} = (8\pi)^{-1/2} |J_{\chi\chi'}|^2 e^{-\beta_1 w_{\lambda\lambda'}} \frac{1}{\tau_1 \omega_1^2}. \quad (12)$$

В этой формуле величина $(\tau_1 \omega_1^2)^{-1}$ описывает вклад динамического разрушения туннельного состояния АВ благодаря однофононному рассеянию [12]. Поскольку рассматриваемый туннельный переход происходит между уровнями основного состояния (напомним, что в ямах $v_\lambda(\chi)$ и $v_\lambda(\chi')$ имеется только уровень E_1), то $J_{\chi\chi'}$ в (12) можно заменить постоянной величиной J_{lim} , используя приближение [1], [2]

$$J_{\chi\chi'} = J_{\text{lim}} \theta(q_s - q_{\text{sc}}), \quad (13)$$

где q_{sc} — критическое значение симметричной колебательной моды q_s .

Вычислим $w_{\lambda\lambda'}$, используя описание решетки в модели “желе”. Предположим, что заряд ионов равномерно размазан по объему деформированной элементарной ячейки. Тогда потенциал взаимодействия АВ с полем смещений имеет вид

$$V_{\lambda'}(R) = -\frac{1}{\Omega_0} Z^* e^2 \int dr \frac{e^{-\alpha|r-R|}}{|r-R|} \operatorname{div} u(r), \quad (14)$$

где $u(r)$ – смещение элемента объема среды в точке r , Z^* – эффективный заряд, который в нашей теории является свободным параметром. Если состоянию АВ соответствует волновая функция $\varphi(R)$, то энергию мигрирующего атома можно представить в виде следующего функционала:

$$\mathcal{E}_{\lambda'}[\varphi] = \frac{1}{2m} \int dR \{ \nabla \varphi(R) \}^2 + \int dR \varphi^*(R) V_{\lambda'}(R) \varphi(R). \quad (15a)$$

Полная энергия помимо (15a) включает энергию упругой деформации

$$W_{\lambda'}[u] = \frac{1}{2} \tilde{K} \int dr \{ \operatorname{div} u(r) \}^2, \quad (15b)$$

где $\tilde{K}$ – модуль всестороннего сжатия. Экстремум функционала полной энергии $\mathcal{E}_{\lambda'}[\varphi, u]$ по переменным решетки дает выражение для $\operatorname{div} u(r)$. Подставляя полученное выражение в (14), (15), представим функционал полной энергии как функционал от волновой функции АВ. Получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\lambda'}[\varphi] &= T[\varphi] + \tilde{E}_{\text{pot}}[\varphi] = \frac{1}{2m} \int dR \{ \nabla \varphi(R) \}^2 + \tilde{E}_{\text{pot}}[\varphi], \\ \tilde{E}_{\text{pot}}[\varphi] &= -\frac{1}{2} \left(\frac{Z^* e^2}{\tilde{\Omega}_0} \right)^2 \frac{1}{\tilde{K}} \int dr dR dR' |\varphi(R)|^2 \times \\ &\quad \times \frac{\exp\{-\alpha(|R' - r| + |R - r|)\}}{|R' - r| |R - r|} |\varphi(R')|^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Тогда вычисление полной энергии сводится к минимизации функционала (16) с учетом условия нормировки волновой функции $\varphi(R)$.

Принимая во внимание, что пробная волновая функция не должна иметь узлов, в качестве таковой удобно принять водородоподобную волновую функцию 1S-состояния, а именно, $\varphi^{(1)} = \gamma^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-\gamma R}$. Тогда, подставляя $\varphi^{(1)}$ в (16), после ряда преобразований получим энергию основного самосогласованного состояния АВ:

$$\mathcal{E}_1(H) = \frac{\gamma^2}{2m} - \frac{\pi}{4\tilde{K}\alpha} \left(\frac{Z^* e^2}{\tilde{\Omega}_0} \right)^2 \sigma^3 \left\{ \frac{3}{2} \sigma^2 + \sigma + \frac{1}{2} \right\}, \quad (17)$$

где $\sigma^{-1} = 1 + (\alpha/2\gamma)$, $\alpha = a_{\text{В}}^{-1}$. Вариационный параметр γ , входящий в волновую функцию, определяет степень локализации АВ, обусловленную деформацией решетки. Согласно (17) (см. рис. 3) в случае нелокализованного состояния, когда $\gamma \rightarrow 0$, потенциальная энергия системы стремится к нулю, что отвечает идеальной решетке. В то же

Рис. 3

время при локализации в точке $\gamma \rightarrow \infty$ потенциальная энергия стремится к постоянному значению $-(3\pi/4)(1/\tilde{K}\alpha)(Z^*e^2/\tilde{\Omega}_0)^2$, что хорошо видно на рис. 3. Минимальное значение энергии АВ (17) обеспечивается за счет конкуренции: кинетическая энергия $T(H)$ возрастает, а потенциальная $\tilde{E}_{\text{pot}}(H)$ убывает с усилением локализации.

В качестве работы $w_{\lambda\lambda'}$ принимается разность энергии системы в основном самосогласованном состоянии λ' с локальной деформацией и нелокализованном состоянии λ без деформации. Имеем

$$w_{\lambda\lambda'} = \min \varepsilon_1(H) \equiv E^{(p)}(\gamma_H). \quad (18)$$

Учитывая (13) и (18), окончательно выражение для КС туннельного перехода (12), вызванного распадом локальной деформации, запишем в виде

$$R^{(p)} = (8\pi)^{-1/2} |J_{\text{lim}}|^2 \exp[-\beta_1 E^{(p)}(\gamma_H)] \frac{1}{\tau_1 \omega_1^2}. \quad (19)$$

По аналогии с расчетом параметров АВ вычисляются кинетические энергии $T(D)$ и $T(Tr)$, полные энергии $\varepsilon_1(D)$ и $\varepsilon_1(Tr)$, а также минимальные работы $E^{(p)}(\gamma_D)$ и $E^{(p)}(\gamma_{Tr})$ для дейтерия и трития. Результаты представлены на рис. 3, где все параметры вычислены для систем (Nb-H), (Nb-D) и (Nb-Tr).

4. ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ТУННЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОЦК-МЕТАЛЛАХ

Рассмотрим более подробно энергетические уровни глубокой ямы $v_{\lambda'}(\chi)$, образовавшейся в результате samozaxвата АВ. Анализ, выполненный в гармоническом прибли-

жении, показал, что в “замороженной” яме $v_{\chi'}(\chi)$ имеются два уровня: ε_1 – уровень основного состояния, самосогласованного с потенциалом ямы $v_{\chi'}(\chi)$ (волновая функция АВ $\psi^{(1)}$) и $\tilde{\varepsilon}_2$ – уровень возбужденного состояния, несамосогласованного с потенциалом $v_{\chi'}(\chi)$ (волновая функция $\psi^{(2)}$). Между этими уровнями “замороженной” ямы возможны переходы. В частности такие переходы могут реализоваться в условиях квазиупругого рассеяния медленных нейтронов на АВ. Например, в системе ниобий–водород (Nb–H) первому возбужденному уровню, наблюдаемому по рассеянию нейтронов [13], соответствует энергетический интервал $\tilde{\varepsilon}_2 - \varepsilon_1 = 0.114$ эВ, что хорошо согласуется с теоретической оценкой 0.11 эВ, полученной нами в гармоническом приближении. Естественно, что перестройка локальной деформации и образование самосогласованного возбужденного состояния, энергия которого ниже $\tilde{\varepsilon}_2$, происходит после термического возбуждения.

Наличие возбужденного состояния АВ в подсистеме $\{2\}$ определяет возможность реализации еще одного механизма элементарного акта диффузии АВ в ОЦК-металлах. Предположим, что первоначально АВ находится в основном состоянии. На первом этапе скачка происходит переход из основного состояния $\psi^{(1)}(\chi)$ в возбужденное $\psi^{(2)}(\chi)$ с энергией термической активации ΔE_1 . На втором – туннельный переход АВ в энергетически эквивалентное состояние $\psi^{(2)}(\chi')$ подсистемы $\{3\}$, возникшее за счет тепловой флуктуации. При этом предполагается, что ямы в Т-позициях χ и χ' симметричны. Вклад второго этапа ΔE_2 в полную энергию активации равен минимальной работе $\tilde{w}_{\chi'\lambda}$, которую необходимо совершить, чтобы перевести подсистему $\{3\}$ из состояния без деформации λ в состояние с деформацией λ' .

В условиях термически активированного процесса матричный элемент туннелирования нельзя аппроксимировать выражением (13). Будем использовать определение, применимое для переходов АВ между возбужденными состояниями двух гармонических ям [14], [15]:

$$J = \omega_2 \left(\frac{m\omega_2 d^2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-m\omega_2 d^2/4} \cdot G_{\lambda'}, \quad (20)$$

где $\omega_2 = \tilde{\varepsilon}_2 - \varepsilon_1$, $G_{\lambda'}$ – вклад локальной деформации. Причем величину $G_{\lambda'}$ можно вычислить в одномерной модели. Действительно, представим кристаллическую решетку как совокупность линейных цепочек ионов, ориентированных в направлении Т–Т. Выделим одну из них – линейную цепочку в области Т–Т перехода, в междоузлии которой локализован АВ. В этом случае достаточно учесть смещения ионов выделенной цепочки, а деформацию соседних цепочек в первом приближении не рассматривать.

Дополнительная энергия системы, обусловленная смещениями ионов, описывается гамильтонианом, линейным по операторам фононного поля b_k^+ и b_k [1]. Поэтому вклад деформации в оператор скорости АВ можно выделить в виде отдельного множителя, если использовать унитарное преобразование $\tilde{V} = e^{-S} V e^S$, где S – также линейный по b_k^+ и b_k оператор,

$$S = \sum_m S(\tilde{x}_{m-1}) a_m^+ a_m, \quad S(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \{u_k(x) b_k^+ - u_k^*(x) b_k\},$$

a_m^+ и a_m – операторы рождения и уничтожения АВ в узле $\tilde{x}_m$. Получаем

$$\tilde{V} = \langle 0|v|d \rangle \sum_m \Phi_m a_{m+1}^+ a_m,$$

где фактор Φ_m определяет вклад движения облака деформации. Обозначим f_k фурье-компоненту силы, действующей со стороны АВ, тогда

$$\Phi_m = \exp \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k [b_k^+ \Delta_k(m, m-1) - b_k \Delta_k^*(m, m-1)] \right\},$$

$$\Delta_k(m, m-1) = u_k(\tilde{x}_m) - u_k(\tilde{x}_{m-1}),$$

$u_k(\tilde{x}_m) = u_k e^{-ik\tilde{x}_m}$ – безразмерное смещение иона, $u_k = -if_k(2M\omega_k^3)^{-1/2}$ (см. приложение 2). Используя коэффициент диффузии АВ, вычисленный на основе $\tilde{V}$ (см. приложение 2), а также учитывая формулы (9), (20) и равенство $\mathcal{D} = \Gamma R^{(a)} \sim G_{\lambda'}^2$, находим

$$G_{\lambda'}^2 = K_{\lambda'} \left(\frac{d}{2\langle v \rangle} \right)^{-1},$$

$$K_{\lambda'} = \int_0^\infty dt \{ \langle \Phi_{m'} \Phi_m^+(-t) \rangle - \langle \Phi_{m'} \rangle \langle \Phi_m \rangle \} e^{-\tilde{\gamma}t}. \quad (21)$$

Здесь Γ – геометрический фактор, $\langle \dots \rangle$ – статистическое усреднение, $\tilde{\gamma} \rightarrow +0$. Вычислим $K_{\lambda'}$ в приближении ближайших соседей. Получаем

$$K_{\lambda'} = e^{-2S_0} \int_0^\infty dt e^{-\tilde{\gamma}t} \left\{ \exp \left[2 \sum_k |u_k|^2 (1 - \cos kd) \cos(\omega_k t) \times \right. \right.$$

$$\left. \times \left(\text{sh} \left(\frac{\beta_1 \omega_k}{2} \right) + \frac{\beta_1 \omega_k}{2} \right)^{-1} \right] - 1 \right\},$$

$$S_0 = \sum_k |u_k|^2 (1 - \cos kd) \text{cth} \left(\frac{\beta_1 \omega_k}{2} \right).$$

Интегрирование по dt в $K_{\lambda'}$ можно выполнить методом перевала. Причем наибольший вклад дает первая перевальная точка. В этом приближении

$$K_{\lambda'} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_r e^{-\beta_1 \Delta E_2},$$

$$\left(\frac{1}{\tau_r} \right)^2 = \frac{1}{N} \sum_k |u_k|^2 (1 - \cos kd) \frac{\omega_k^2}{\text{sh}(\beta_1 \omega_k / 2)}, \quad (22)$$

$$\Delta E_2 = \frac{1}{N} \sum_k |u_k|^2 \omega_k (1 - \cos kd).$$

Полная энергия активации скачка в случае термически активизированного туннелирования равна $E^{(a)} = \Delta E_1 + \Delta E_2$. Для вычисления ΔE_1 в рамках вариационной задачи примем в качестве пробной функции возбужденного состояния водородоподобную функцию (2S-состояния) с одним узлом $\psi^{(2)} = \gamma^{3/2} 2^{-3/2} \pi^{-1/2} e^{-\gamma R/2} (1 - \gamma R/2)$.

Выбранная таким образом функция удовлетворяет условию нормировки и ортогональна $\psi^{(1)}$. Подставляя $\psi^{(2)}$ в (16), можно получить выражение для функционала $\mathcal{E}_{\lambda'}[\psi^{(2)}]$ и исследовать его экстремальные значения. Не приводя здесь громоздкое выражение, отметим, что функционал $\mathcal{E}_{\lambda'}[\psi^{(2)}]$ имеет минимум, которому соответствует стационарное возбужденное состояние подсистемы $\{2\}$. Расчет ΔE_1 с учетом изменения энергии упругой деформации (15б) сводится к минимизации разности функционалов вида (16):

$$\Delta E_1 = \min \{ \mathcal{E}_{\lambda'}[\psi^{(2)}] - \mathcal{E}_{\lambda'}[\psi^{(1)}] \}. \quad (23)$$

Величину ΔE_2 также можно вычислить в рамках вариационной задачи. Действительно, как отмечалось выше, $\Delta E_2 = \tilde{w}_{\lambda'\lambda}$; последняя вычисляется по аналогии с расчетом $w_{\lambda\lambda'}$ из формулы (18).

Теперь вместо J_{23} введем в КС (9) матричный элемент, определяемый формулами (20)–(22), а также заменим ζ на $\beta_1 \Delta E_1$. В результате получаем КС термически активированного туннельного перехода АВ:

$$R^{(a)} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} B(m) \beta_1^{1/2} \Delta E_1 e^{-\beta_1 E^{(a)}} \left\{ \frac{\tau_r}{\tau_1} \tilde{\varphi}(\beta_1 \omega_2) \right\}, \quad (24)$$

где $B(m) = m^{1/2} \omega_2 de^{-m\omega_2 d^2/2}$.

Сделаем два дополнительных замечания. Во-первых, реальные значения $\zeta = \beta_1 \Delta E_1$ лежат в интервале $2 < \zeta < 5$, поэтому при записи выражения (24) точнее было бы взять η из (8б). Тогда в (24) появится дополнительный множитель $1 + \text{Ker}(\beta_1 \Delta E_1/2, 2)$, в котором второе слагаемое дает малую поправку к первому. Во-вторых, подбарьерный переход АВ с КС (24) в классификации работы [16] следует отнести к числу “активных” скачков. При этом переход с КС (19) можно считать “пассивным”. Напомним, что $E^{(p)}$, входящая в (19), – это энергия активации решетки, а не энергия активации мигрирующего атома.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

5.1. Температурный излом энергии активации АВ в ОЦК-металлах вблизи температуры Дебая θ_D . Физическая картина формирования квантового состояния, а также изменение энергии активации АВ обсуждалось в ряде работ, в частности, в [17]. В качестве основы теории в [17] принималась зонная структура синусоидального потенциала. При этом сложная температурная картина диффузии связывалась с зависимостью уширения энергетических уровней (зон) от температуры. В то же время зона основного состояния считалась настолько узкой, что любое искажение решетки приводило к ее разрушению, и следовательно, к локализации примесного центра. Отметим, что для интерпретации такого сложного явления, как изменение энергии активации диффузии, необходимо использовать потенциал, более адекватный действительности, чем упрощенный синусоидальный, а именно, потенциал, который существенно меняется при изменении вида волновой функции АВ.

Другая интерпретация диффузионной миграции АВ предложена в настоящей работе. В ГЦК-металлах происходят надбарьерные скачки с КС (10), поскольку глубокие потенциальные ямы возникают за счет действия кулоновских сил. В ОЦК-металлах формирование глубоких ям связано с деформационными эффектами, и в широкой области

температур возможна реализация двух каналов переноса с КС, определяемой формулами (19) и (24). Для идентификации механизма элементарного акта в разных температурных интервалах представим результаты численного расчета энергии активации “пассивного” и “активного” переноса. В случае диффузии АВ в ниобии расчет $E^{(p)}$ и $E^{(a)} = \Delta E_1 + \Delta E_2$ дает 0.07 эВ и 0.10 эВ, соответственно. Следовательно, в рамках развитых нами теоретических представлений получает объяснение тот факт, что в окрестности температуры Дебая наблюдается переход от энергии активации 0.068 эВ к энергии 0.106 эВ [18]. Мы связываем этот факт с переходом от “пассивного” переноса АВ при $\beta_1^{-1} < \theta_D$ к “активному” при $\beta_1^{-1} > \theta_D$. Таким образом, температурный излом энергии активации обусловлен не изменением эффективности каналов (зон) одной и той же “замороженной” ямы, как это предполагалось в [18], а изменением элементарного акта диффузии АВ.

5.2. Классический (ГЦК-металлы) и аномальный (ОЦК-металлы) изотопический эффект. В случае миграции АВ в ГЦК-металлах наблюдается классический изотопический эффект. Действительно, принимая во внимание (10), (11), а также зависимость $\Omega \sim m^{-1/2}$, в области высоких температур имеем

$$R^{(f)} \sim \frac{1}{m} \tilde{\varphi}(\xi) \sim \frac{1}{m\Omega} \sim m^{-1/2}, \quad D = \Gamma R^{(f)} \sim m^{-1/2}.$$

Такая изотопическая зависимость коэффициента диффузии $D \sim m^{-1/2}$ неоднократно наблюдалась. Для сравнения представим результаты других теорий: $D \sim m^{-2}$ [8], $D \sim m^{-1}$ [19].

Рис. 4

Используя (11), изотопическое отношение для АВ и его изотопа в ГЦК-металлах запишем в виде

$$\frac{\mathcal{D}(m)}{\mathcal{D}(2m)} = \begin{cases} 2e^{-0.29\beta_1\Omega} & \text{при } \beta_1\Omega > 1, \\ \sqrt{2} & \text{при } \beta_1\Omega \ll 1. \end{cases}$$

Температурный ход этого отношения показан на рис. 4 (см. кривую 1 для системы (Cu-H)). При $\beta_1^{-1} < \theta_D$ значительный вклад в диффузию АВ вносят квантово-статистические эффекты, поскольку в этой области температур тепловая длина волны де Бройля для АВ сравнима с постоянной решетки. Благодаря этим эффектам отношение $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m)$ становится существенно меньше его классического значения $\sqrt{2}$. Однако с ростом температуры, как показано на рис. 4, изотопическое отношение монотонно возрастает, приближаясь к $\sqrt{2}$.

Другая изотопическая зависимость отношения $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m)$ от температуры наблюдается в условиях диффузии в ОЦК-металлах. Дело в том, что при “пассивных” туннельных переходах, $\beta_1^{-1} < \theta_D$, минимальная работа $w_{\lambda\lambda'} = E^{(p)}$ (18) зависит от массы изотопа (рис. 3), и согласно (19) изотопическое отношение принимает вид

$$\frac{\mathcal{D}(m)}{\mathcal{D}(2m)} = C_1 e^{\beta_1(w_{\lambda\lambda'}(2m) - w_{\lambda\lambda'}(m))}.$$

Поскольку C_1 – постоянный множитель, то с учетом неравенства $E^{(p)}(\gamma_D) > E^{(p)}(\gamma_H)$ отношение $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m)$ уменьшается с ростом температуры, что проиллюстрировано кривой 2 на рис. 4.

В случае “активных” туннельных переходов, $\beta_1^{-1} > \theta_D$, формула (23) дает

$$\frac{\mathcal{D}(m)}{\mathcal{D}(2m)} = 2 \frac{B(m)}{B(2m)} \frac{e^{\beta_1\omega_2/\sqrt{2}} - 1}{e^{\beta_1\omega_2} - 1} = \sqrt{2} e^{C_2 m \omega_2 d^2},$$

где экспоненциальный множитель в правой части последнего равенства близок к единице, так как $C_2 \simeq 0.1$. Следовательно, при $\beta_1^{-1} \gg \theta_D$ отношение $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m) \simeq \sqrt{2}$, что проиллюстрировано прямой 3 на рис. 4. Кривые 2 и 3 качественно согласуются с температурным ходом отношения $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m)$, который наблюдается (точки на рис. 3) при диффузии АВ и его изотопа в ОЦК-металле [20]. Если в условиях надбарьерных скачков функция $\mathcal{D}(m)/\mathcal{D}(2m)$ приближается к классическому значению $\sqrt{2}$ со стороны меньших значений, то в случае туннелирования – со стороны больших, в чем и проявляется аномальность изотопического эффекта.

5.3. Отход от концепции скачкообразной проводимости поляронов малого радиуса в теории миграции водорода в металлах. Первоначально теория термоактивированных процессов туннелирования в твердых телах была разработана для поляронов малого радиуса в ионных кристаллах [6]. Затем подход работы [6] был распространен на случай прыжковой диффузии АВ в металлах [1]–[4], [17], [21], [22]. В этих работах рассматривались туннельные переходы АВ как в ГЦК-металлах, так и в ОЦК-металлах с учетом вклада локальной деформации, которую вносит примесный центр. Однако с самого начала развития теории было понятно, что имеются и другие более сложные элементарные процессы, на основе которых возможна диффузионная миграция АВ. Кроме того, было установлено, что теория, основанная на концепции поляронов, не может описать диффузию водорода в ОЦК-металлах при температурах выше

250 К [7]. Точнее, она не может дать наблюдаемую изотопическую зависимость коэффициента диффузии АВ. К тому же очень малая величина туннельных матричных элементов ставила под вопрос применимость теории поляронов малого радиуса к задачам диффузии водорода в ГЦК-металлах.

Подробный анализ ситуации, сложившейся к началу 90-х годов в теории диффузии водорода, а также противоречий, связанных с аналогией миграции АВ и движения полярона, представлен в литературном обзоре автора этой статьи, который вошел в книгу [23]. Принимая во внимание указанные трудности, мы не использовали в настоящей статье концепцию проводимости поляронов малого радиуса, а использовали идеи Пригожина и Бэка [8]. Так что основные соотношения (10), (19) и (24) получены на совершенно иной основе.

Что же касается публикаций последнего десятилетия, то автору неизвестны работы, в которых обсуждался бы элементарный акт диффузии АВ с позиций современной неравновесной статистической термодинамики.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Полный вывод выражения для конфигурационного рельефа потенциала АВ в металле содержится в работе [23]. Как показано в этой работе, основной вклад в рельеф вносит кулоновское взаимодействие ионов металла с примесным центром на однородном “жестком” фоне свободных электронов. Если к основному члену добавить поправку, учитывающую вклад поляризации электронного газа, обусловленной взаимодействием примесного центра, то конфигурационный рельеф принимает вид

$$S^{(1)}(R) = \frac{1}{\Omega_0} \sum'_{K_n} \frac{4\pi e^2}{K_n^2} \left\{ Z + V(K_n) \frac{\pi(K_n)}{\mathcal{E}(K_n)} \right\} \cos(K_n R). \quad (\text{П.1})$$

Здесь Z – зарядиона, K_n – вектор обратной решетки, $V(K_n)$ – фурье-компонента потенциала взаимодействия электрона с ионом, $\pi(K_n)$ и $\mathcal{E}(K_n)$ – поляризационный оператор и диэлектрическая проницаемость, соответственно. Исключение узла $K_n = 0$ связано с учетом условия электронейтральности системы в целом. Выражение (П.1) зависит от радиус-вектора протона R и структуры решетки при условии, что ионы находятся в узлах идеальной решетки.

Вследствие быстрого затухания экранированного потенциала протон-ионного взаимодействия сумма (П.1) обладает слабой сходимостью; действительно, убывание фурье-компоненты, пропорциональное K_n^{-2} , компенсируется ростом числа узлов, которое пропорционально K_n^2 . Для улучшения сходимости переведем (П.1) в узельное представление. Однако, как показал анализ, и в этом случае для достижения сходимости необходимо учесть $8 \cdot 10^3$ узлов. Рис. 1 получен именно в этом приближении.

Поскольку водород в металлах находится в квазиатомном состоянии с локализованным электроном около протона, полный потенциальный рельеф АВ помимо (П.1) включает вклад экранированного взаимодействия локализованного электрона с ионами решетки $S^{(2)}(R)$. Однако учет $S^{(2)}(R)$ приводит лишь к сглаживанию рельефа, который дает (П.1). Поэтому в настоящей работе поправка, которую вносит $S^{(2)}(R)$, не учитывается.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

В качестве определения коэффициента диффузии принимается следующее выражение:

$$\mathcal{D} = \int_0^\infty dt \operatorname{Re} \langle \tilde{V} \tilde{V}^+(-t) \rangle e^{-\tilde{\gamma}t}.$$

Учитывая явный вид оператора $\tilde{V}$, получаем $\mathcal{D} = \mathcal{D}^{(d)} + \mathcal{D}^{(n)}$, где

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(d)} &= |\langle 0|v|d \rangle|^2 \sum_{mm'} \int_0^\infty dt \operatorname{Re} \{ \langle \rho_{m'}^+ \rho_m(-t) \rangle \langle \Phi_{m'} \rangle \langle \Phi_m^+ \rangle \} e^{-\tilde{\gamma}t}, \\ \mathcal{D}^{(n)} &= |\langle 0|v|d \rangle|^2 \sum_{mm'} \int_0^\infty dt \operatorname{Re} \{ \langle \rho_{m'}^+ \rho_m(-t) \rangle \langle (\Phi_{m'} - \langle \Phi_{m'} \rangle) \times \\ &\quad \times (\Phi_m^+(-t) - \langle \Phi_m^+ \rangle) \rangle \} e^{-\tilde{\gamma}t}, \end{aligned}$$

$\rho_m = a_{m+1}^+ a_m$. Член $\mathcal{D}^{(d)}$ соответствует “диагональным” переходам АВ, при которых числа заполнения фононов не меняются. Такие переходы могут реализоваться при самых низких температурах. Член $\mathcal{D}^{(n)}$ соответствует “недиагональным” переходам, сопровождаемым поглощением и испусканием фононов. Изменение чисел заполнения при таких переходах связано с тем, что перестройка колебаний цепочки относительно новых положений равновесия ионов не успевает произойти полностью за время перескока АВ. В условиях фонон-индуцированных переходов, которыми фактически являются термически активированные туннельные переходы, этот член является основным.

Введем в $\mathcal{D}^{(n)}$ спектральную интенсивность $J_{mm'}$ корреляционной функции $\langle \rho_{m'}^+ \rho_m(-t) \rangle$. В результате получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(n)} &= |\langle 0|v|d \rangle|^2 \sum_{m'm} \int_{-\infty}^\infty d\omega J_{mm'}(\omega) K_{mm'}(\omega), \\ K_{mm'}(\omega) &= \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\tilde{\gamma})t} \{ \langle \Phi_{m'} \Phi_m^+(-t) \rangle - \langle \Phi_{m'} \rangle \langle \Phi_m^+ \rangle \}. \end{aligned} \tag{П.2}$$

Анализ, проведенный в работе [16], показал, что основной вклад в коэффициент диффузии вносят малые значения ω , точнее, те значения $\tilde{\omega}$, для которых $\beta_1 \tilde{\omega} \ll 1$ и $\tilde{\omega} t_0 \ll 1$, где t_0 – время, за которое подынтегральное выражение в $K_{mm'}(\omega)$ резко убывает. Тогда $K_{mm'}(\omega)$ в (П.2) можно заменить на $K(0)$ (здесь мы опустили индексы m и m' , так как интеграл вычисляется в приближении ближайших соседей, а в этом приближении он не зависит от координат узлов). После этой замены безразмерная величина $G_{\lambda'}^2 = K(0)(d/2\langle v \rangle)^{-1}$, входящая в коэффициент диффузии, обусловлена отставанием движения облака деформации, сопровождающего движение АВ. Другими словами, $G_{\lambda'}^2$ связана с отставанием так называемой “шубы” [4] от движения самого АВ. В этой форме величина $G_{\lambda'}^2$ вошла в (21).

Список литературы

- [1] *C. P. Flynn, A. M. Stoneham.* Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 10. P. 3966.
- [2] *A. M. Stoneham.* Ber. Bunsenger. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 8. P. 816.
- [3] *A. M. Stoneham.* J. Nucl. Mater. 1978. V. 69. P. 109.
- [4] *H. R. Schober, A. M. Stoneham.* Hyperfine Interac. 1986. V. 31. P. 141.
- [5] *L. L. Dhawan, S. Prakash.* Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 12. P. 7294.
- [6] *T. Holstein.* Ann. Phys. 1959. V. 8. № 2. P. 325.
- [7] *К. Кер.* Теория диффузии водорода в металлах. В сб.: Водород в металлах. Т.1. Основные свойства. Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль. М.: Мир, 1981.
- [8] *I. Prigogine, T. A. Bak.* J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1368.
- [9] *Ю. А. Кашилев, Н. М. Садыков.* ТМФ. 1998. Т. 116. № 3. С. 442.
- [10] *А. С. Смирнов.* Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наукова думка, 1982.
- [11] *J. Volkl, G. Alefeld.* Hydrogen in Metals I. In: Topics in Applied Phys. V. 28. Berlin, N.Y.: Springer, 1978.
- [12] *A. Landesman.* J. Low Temperature Phys. 1974. V. 17. № 3. P. 365.
- [13] *D. Emin, M. I. Baskes, W. D. Wilson.* Hyperfine Interac. 1979. V. 6. P. 255.
- [14] *V. Narayanamurti, R. O. Pohl.* Rev. Mod. Phys. 1970. V. 42. P. 201.
- [15] *H. Wipf, A. Magerl, S. M. Shapiro, S. K. Satija, W. Thomlinson.* Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. № 14. P. 947.
- [16] *Yu. A. Kashlev.* Physica A. 1984. V. 129. P. 184.
- [17] *J. A. Sussman, Y. Weissmann.* Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 53. № 2. P. 419.
- [18] *Zh. Qi, J. Volkl, H. Wipf.* Scripta Met. 1982. V. 16. P. 859.
- [19] *P. Gosar.* Nuovo Cimento. 1964. V. 31. № 10. P. 781.
- [20] *H. H. Johnson.* Metallurgical Transactions B. 1988. V. 19. P. 691.
- [21] *A. M. Stoneham.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 8. P. 1215.
- [22] *A. Kiamt, T. Teichler.* Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 134. № 1. P. 103.
- [23] *Yu. A. Kashlev.* Theory of incoherent hydrogen and deuterium diffusion in some nuclear materials. In: Diffusion Processes in Nuclear Materials. Ed. R. P. Agarwala. Amsterdam: North Holland, 1992. P. 271.

Поступила в редакцию 14.II.2005 г.,
после доработки 7.IV.2005 г.