

На правах рукописи

САХАРОВ Михаил Константинович

**НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРУКТУРНЫЙ
АНАЛИЗ ГИДРИДОВ ХРОМА И АЛЮМИНИЯ**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2008

Работа выполнена в Институте физики твердого тела Российской академии наук.

- Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук,
Хасанов Салават Салимьянович
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор
Понятовский Евгений Генрихович
- доктор физико-математических наук, профессор
Никитин Сергей Александрович
- Ведущая организация:** Институт проблем химической физики Российской
академии наук

Защита состоится « » мая 2008 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Институте физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка Московская обл., ул. Институтская, 2, ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН.

Автореферат разослан « » апреля 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.Н. Зверев

© М.К. Сахаров, 2008
© ИФТТ РАН, 2008

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы. Большой и устойчивый интерес к исследованию гидридов металлов в последние десятилетия обусловлен, прежде всего, расширением области применения гидридов в технике и, в особенности, перспективами их использования. В той или иной степени изучение поведения водорода в металлах связано с основными направлениями решения энергетической проблемы: ядерной, термоядерной и водородной энергетикой. Создание термостабильных замедлителей для ядерных реакторов, проблемы диффузии изотопов водорода через первую стенку термоядерных аппаратов, эффективное извлечение, хранение и транспортировка водорода, водородное охрупчивание – все эти и сопутствующие задачи делают необходимым углубление понимания металл-водородных систем.

Диссертационная работа посвящена изучению ГЦК и ГПУ гидридов хрома и наиболее плотной и термически устойчивой α модификации гидроксида алюминия, исследование которых методами нейтронной физики представлялось наиболее актуальным и эффективным.

Исследование гидроксида AlH_3 было интересно как с научной, так и с практической точки зрения. Гидрид метастабильно устойчив при нормальных условиях, нетоксичен и при этом содержит примерно вдвое больше атомов водорода на единицу объема, чем жидкий водород, и примерно в пять раз больший процент водорода по массе, чем используемое в аккумуляторах водорода соединение FeTiH_2 . В связи с этим, AlH_3 является одним из самых перспективных материалов для хранения и транспортировки водорода, и его всестороннее экспериментальное и теоретическое изучение интенсивно ведется практически во всех промышленно развитых странах. Главным сдерживающим фактором для широкого применения гидроксида алюминия в энергетике сейчас является отсутствие информации, как обратимо переводить AlH_3 в $\text{Al} + \text{H}_2$ и обратно и при каких условиях это возможно. Первоочередная задача в этом вопросе – определение T - P области термодинамической устойчивости AlH_3 в атмосфере водорода. Решить эту задачу традиционными методами было нельзя, поскольку при атмосферном давлении гидрид необратимо распадается при нагреве выше 150°C , и его термодинамические свойства невозможно экстраполировать на более высокие температуры из-за существенно недебаевского поведения. При высоких же температурах, равновесие $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ наступает лишь в пока слабо освоенном диапазоне давлений водорода в десятки килобар.

Задача была решена в диссертационной работе путем изучения колебательного спектра AlH_3 методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН), построения плотности фононных состояний, расчета с ее помощью термодинамических свойств AlH_3 при атмосферном давлении и линии равновесия $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ при высоких давлениях а, затем, экспериментальной проверки результатов этого расчета с использованием оригинальной аппаратуры для сжатия водорода, разработанной в ИФТТ РАН. Каждый из этапов исследования являлся самостоятельной научной задачей ввиду существенного отличия структуры и свойств гидроксида алюминия от наблюдавшихся ранее у других гидридов. Для обеспечения надежности и самосогласованности результатов были также исследованы колебательный спектр и термодинамические свойства дейтерида AlD_3 .

Проведенное в диссертационной работе исследование гидроксида CrH с ГЦК (γ) решеткой металла и, для сравнения, гидроксида CrH с ГПУ (ϵ) решеткой представляло научный интерес, главным образом, обусловленный тем, что хром замыкает слева ряд $3d$ -металлов (Cr , Mn , Fe , Co , Ni), обладающих магнитным порядком и образующих моногидриды на базе плотноупакованных решеток металла. Кристаллическая структура [1], магнитные свойства [2] и динамика решетки [3] всех этих гидридов за исключением ГЦК гидроксида хрома были изучены ранее. ГЦК гидрид хрома почти не изучался из-за сложности синтеза образцов.

Изучение ГЦК и ГПУ гидридов хрома методом нейтронной дифракции показало отсутствие магнитного упорядочения вплоть до гелиевых температур. Благодаря тому, что магнитные свойства гидридов $3d$ -металлов подчиняются модели жесткой d -зоны [2], это позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Работа по построению кривых Полинга-Слэтера началась в конце тридцатых годов прошлого века (см. [4]), но закончить ее удалось только сейчас путем изучения гидридов, поскольку в широких интервалах электронных концентраций невозможно было получить сплавы без водорода с достаточно просто и однозначно интерпретируемыми магнитными свойствами.

Динамика решетки ГЦК и ГПУ гидридов хрома была исследована методом НРН. Этим завершено исследование колебательных спектров моногидридов переходных металлов с октаэдрической координацией водорода. Показано, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла, является монотонной функцией расстояния R между ними и резко возрастает с увеличением R . Определяющая роль взаимодействия Н с ближайшими атомами металла была установлена благодаря возможности сравнить НРН спектры для двух гидридов хрома, ГЦК и ГПУ, с одинаковым химическим составом и близкими значениями R , но сильно различающимся расположением атомов во второй и более отдаленных координационных сферах.

Вышесказанное объясняет **выбор объектов и методов исследования**. Актуальность темы диссертационной работы вытекает из научной и практической значимости решавшихся задач.

Цель работы состояла в экспериментальном исследовании кристаллической и магнитной структуры гидридов γ -CrH и ϵ -CrH; изучении динамики решетки гидридов хрома и α модификации гидроксида и дейтерида алюминия; определении термодинамических свойств гидроксида и дейтерида алюминия при атмосферном давлении в возможно большем интервале температур; расчете T - P области термодинамической устойчивости α -AlH₃ в возможно большем интервале давлений водорода; экспериментальной проверке рассчитанной T - P диаграммы системы Al-H и в определении минимальных давлений и температуры прямого синтеза α -AlH₃ из элементов.

В соответствии с поставленной целью, работа была разбита на следующие основные задачи:

1. Определение кристаллической и магнитной структуры гидридов γ -CrH и ϵ -CrH методом нейтронной дифракции.
2. Исследование динамики решетки обоих гидридов хрома методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН).
3. Исследование гидроксида α -AlH₃ и дейтерида α -AlD₃ методом НРН и построение спектров $g(\omega)$ плотности фононных состояний.
4. Расчёт исходя из $g(\omega)$ температурных зависимостей теплоёмкости C_V при постоянном объеме для α -AlH₃ и α -AlD₃ и экспериментальная проверка точности рассчитанных зависимостей при температурах от 6 до 320 К.
5. Измерение температурных зависимостей объема AlH₃ и AlD₃ при $80 < T < 370$ К методом рентгеновской дифракции и расчёт с их помощью разности $\Delta C = C_P - C_V$ при температурах до 1000 К.
6. Расчёт из полученной таким образом зависимости теплоёмкости при постоянном давлении $C_P(T) = C_V(T) + \Delta C(T)$ линии термодинамического равновесия AlH₃ = Al + (3/2)H₂ при давлениях до 90 кбар и температурах до 1000 К.
7. Экспериментальное определение условий образования и распада α -AlH₃ при давлениях водорода до 90 кбар и температурах до 1000 К.

Эксперименты при высоком давлении водорода и измерения теплоемкости выполнялись в ИФТТ РАН. Нейтронные измерения проводились в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, Россия), Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) и Аргоннской национальной лаборатории (Аргонн, США).

Научная новизна основных результатов и положений, выносимых на защиту, сводится к следующему:

1. Установлено, что атомы водорода занимают октаэдрические позиции в ГЦК подрешётке металла у гидрида γ -CrH. Этим завершено изучение координации водорода в гидридах $3d$ -металлов с плотноупакованными структурами.
2. Установлено, что γ и ϵ гидриды хрома являются парамагнетиками до гелиевых температур. Это позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения.
3. Исследован НРН спектр γ -CrH. Его сравнение со спектром ϵ -CrH показало, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах $3d$ -металлов определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла.
4. Измерены НРН спектры α -AlH₃ и α -AlD₃. Обнаружена и исследована высокоэнергетическая область растягивающих оптических колебаний, предсказанная теоретически. Построены спектры плотности фононных состояний $g(\omega)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃.
5. Из $g(\omega)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃ рассчитаны зависимости теплоемкости $C_V(T)$.
6. Измерены температурные зависимости параметров кристаллической решетки и объема AlH₃ и AlD₃ при $80 < T < 370$ К.
7. Рассчитаны зависимости теплоемкости $C_P(T)$ для AlH₃ и AlD₃ до 1000 К.
8. Из зависимости $C_P(T)$ для AlH₃ рассчитаны его стандартная энергия Гиббса и линия термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при давлениях водорода до 90 кбар.
9. Экспериментально определены условия образования и разложения AlH₃ при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Результаты измерений хорошо согласуются с проведенным расчётом.

Научная и практическая ценность. Нейтронографическое исследование гидридов хрома позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов. В результате, теперь можно предсказывать магнитные свойства ГЦК и ГПУ сплавов любых $3d$ -металлов в любых пропорциях.

Исследование НРН спектров гидридов хрома показало, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах $3d$ -металлов определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла. Это позволило выявить важную особенность изменения взаимодействия водород-металл в ряду переходных металлов – резкое возрастание энергии колебаний атомов водорода с увеличением расстояния до ближайшего атома металла. Предложено объяснение обнаруженной аномальной зависимости.

Достигнут заметный прогресс в изучении гидрида алюминия – одного из самых перспективных материалов для водородной энергетики. Рассчитана линия равновесия $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Эксперимент подтвердил правильность расчета и, следовательно, правильность предсказываемых этим расчетом – и важных для практических приложений – давлений водорода, минимально необходимых для прямого синтеза гидрида при умеренных и пониженных температурах, какие бы катализаторы ни применялись.

Следует отметить также важность проведенных исследований гидрида алюминия в методическом плане. Впервые продемонстрирована возможность количественного определения теплоемкости твердого тела по измеренной плотности фононных состояний. Впервые оценены точность определения разности $C_p - C_v$ и вычислена поправка к C_p на тепловое расширение. Впервые выполнен количественный расчет $T-P$ диаграммы системы металл-водород исходя из термодинамических свойств гидрида при нормальном давлении.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 7 российских и международных научных конференциях:

1. «Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* IV Workshop on Investigations at the IBR-2 Pulsed Reactor, Dubna, Russia, June 15–18, 2005.
2. «Lattice dynamics of chromium hydrides». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, Colby College, Waterville, Maine, U.S.A., July 10–15, 2005.
3. «Neutron scattering studies of fcc CrH and hcp CrH». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* IX International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sevastopol, Crimea, Ukraine, September 5-11, 2005.
4. «Фазовые превращения в системе Al-H при высоких давлениях». *М.К. Сахаров.* IX Международная конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", г. Сочи, сентябрь 22–30, 2006.
5. «T-P diagram of the Al-H system: experiment corroborates calculation». *V.E. Antonov, A.I. Kolesnikov, Yu.E. Markushkin, L.I. Sagoyan, M.K. Sakharov.* X International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, Crimea, Ukraine, September 22-28, 2007.
6. «The diagram of phase transformations and phase equilibria in the Al-H system at pressures up to 90 kbar». *M.K. Sakharov, V.E. Antonov, Yu.E. Markushkin, A.I. Kolesnikov, I. Natkaniec.* Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conference, Abstract No. 0135, Catania, Italy, September 17–21, 2007.
7. «T-P диаграмма системы Al-H при давлениях до 90 кбар», *М.К. Сахаров, В.Е. Антонов, Ю.Е. Маркушкин, А.И. Колесников, И. Натканец.* XXIII Международная конференция “Уравнения состояния вещества”, п. Эльбрус, Кабардино-Балкарская республика, Россия, март 1–6, 2008

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в ИФТТ РАН по теме “Фазовые переходы под давлением” при финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет”, проекта РФФИ 05-02-17733 и проекта INTAS 05-1000005-7665.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 4 научные работы, в том числе, 3 статьи в реферируемых научных журналах.

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены, а расчеты произведены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в работе, а также в подготовке публикаций в печать.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на _____ страницах, содержит список литературы из _____ наименований, _____ рисунков и таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные результаты работы, описана её структура.

В первой главе дается краткий обзор теоретических и экспериментальных литературных данных по структуре, динамике решётки, магнитным свойствам и фазовым диаграммам гидридов переходных и простых металлов, описывается состояние и проблемы исследований гидридов хрома и алюминия. Обзор завершается постановкой задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методики и техники проведения исследований. В первом разделе описан метод изучения кристаллической и магнитной структуры веществ с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции. Во втором разделе рассмотрен метод нейтронной спектроскопии и приборы, использованные в этой работе. В третьем разделе описаны химические методы получения гидридов хрома и алюминия. В четвёртом разделе рассмотрен метод прямого синтеза гидридов при высоком давлении водорода. В пятом разделе описан метод анализа содержания водорода в образцах с помощью термической десорбции.

Третья глава посвящена исследованию кристаллической и магнитной структуры и динамики решётки ГЦК (γ) и ГПУ (ϵ) гидридов хрома.

В первом разделе приведены результаты нейтронографического исследования кристаллической и магнитной структуры гидридов. Исследуемые в данной работе образцы ϵ -CrH и γ -CrH были получены электрохимическим методом [5], т.к. получить γ модификацию с помощью прямого синтеза при высоком давлении водорода не удалось. Из продуктов нескольких синтезов были отобраны образцы надлежащего качества с наименьшим количеством примесей. Отбор осуществлялся на основе данных рентгенофазового анализа и результатов термического разложения. Для определения позиций атомов водорода, занимаемых в структуре γ -CrH, а также для определения магнитной структуры обоих гидридов отобранные образцы были исследованы с помощью нейтронной дифракции при 8 К на дифрактометре DN-2 в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ в Дубне.

Нейтрон-дифракционные картины образцов ϵ -CrH и γ -CrH и результаты их профильного анализа показаны на [рис. 1](#) и [2](#) соответственно. В ГПУ и ГЦК решетках металла у этих гидридов имеется два типа высокосимметричных межузельных позиций, обычно занимаемых атомами водорода при образовании гидридов. Это октаэдрические позиции (число которых равно числу атомов металла) и тетраэдрические позиции (которых в два раза больше, чем атомов металла). По разностным кривым на [рис. 1](#) и [2](#) можно видеть, что модель с тетраэдрической координацией водорода качественно непригодна для описания экспериментальных спектров. Модель, в которой атомы водорода занимают все октаэдрические позиции, обеспечивает удовлетворительную подгонку профиля экспериментального спектра как для ϵ -CrH, так и для γ -CrH.

Октаэдрическая координация атомов водорода, установленная для ϵ -CrH и γ -CrH, характерна для всех гидридов с плотноупакованными металлическими подрешётками, образуемых переходными металлами VI-VIII групп [1], [6].

Пунктирными кривыми, помеченными “магнитный как ...” в верхних частях [рисунков 1](#) и [2](#) показаны рассчитанные профили магнитного вклада, который наблюдался бы в дополнение к структурным линиям, если бы ϵ -CrH и γ -CrH были антиферромагнетиками с такими же магнитными структурами и магнитными моментами как изученные ранее фазы с близкими значениями эффективной концентрации электронов N^e , а именно, ϵ -MnD_{0.83} [7] и γ -Mn [8].

Подсчитанный магнитный вклад в дифракцию нейтронов для ϵ -CrH ([рис. 1](#)) мал по сравнению с фоном. Магнитный вклад для γ -CrH ([рис. 2](#)) значителен, поэтому отсутствие соответствующих дифракционных линий в экспериментальном спектре образца γ -CrH,

свидетельствует об отсутствии магнитного упорядочения при $T = 8$ К – температуре нейтронографического исследования. Полученные результаты согласуются с предположением [5] о парамагнитном состоянии гидридов ϵ -CrH и γ -CrH при температурах вплоть до 3 К, сделанным на основании результатов ЯМР исследований.

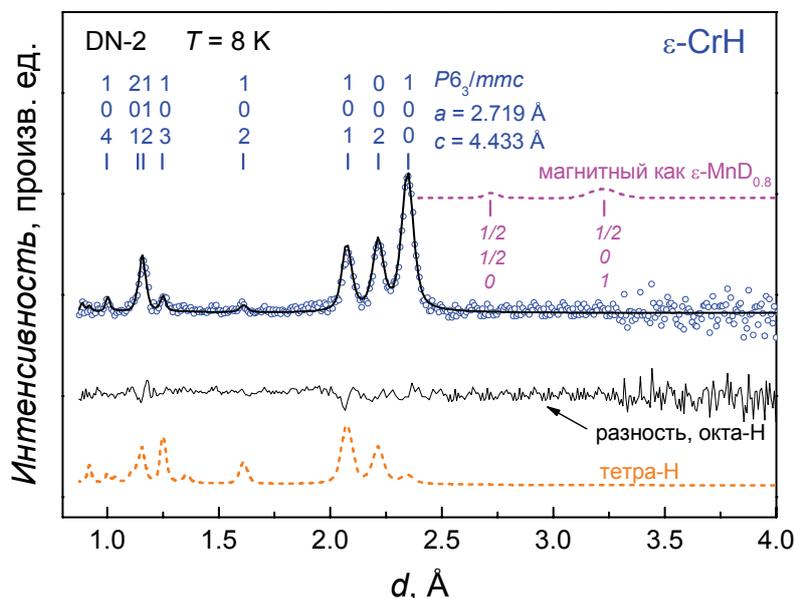


Рис. 1. Порошковая нейтронограмма образца ϵ -CrH, измеренная при 8 К на времяпролетном нейтронном дифрактометре DN-2 в ОИЯИ, Дубна (открытые кружки) и результаты ее профильного анализа (линии).

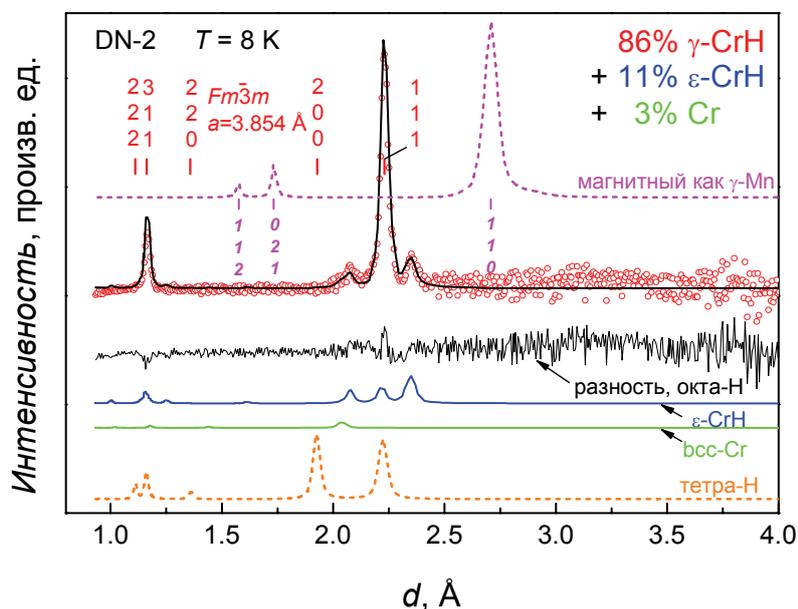


Рис. 2. Порошковая нейтронограмма образца γ -CrH, измеренная при 8 К на дифрактометре DN-2 в ОИЯИ, Дубна (открытые кружки) и результаты ее профильного анализа (линии). Наряду с γ -CrH, образец содержал 11 мол.% ϵ -CrH и 3 мол.% Cr.

Чтобы обосновать выводы, вытекающие из отсутствия магнитного упорядочения у гидридов хрома, необходимо сделать небольшое отступление.

Магнитные свойства $3d$ -металлов и сплавов с ГЦК и ГПУ структурами хорошо описываются моделью жесткой зоны и могут быть представлены в виде так называемых кривых Полинга-Слэтера как функция эффективной электронной концентрации N^e – среднего числа внешних $3d+4s$ электронов на атом в сплаве [4]. Магнитные свойства ГЦК и ГПУ гидридов этих металлов подчиняются модели жесткой d -зоны [2] и изменяются с увеличением концентрации водорода так, как если бы водород был донором дробного числа электронов $\eta \approx 0.5$ на атом водорода в неизменную d -зону металла. Это позволило использовать гидриды как модельные объекты для исследования магнитных свойств сплавов $3d$ -металлов и, в частности, построить кривые Полинга-Слэтера в областях электронной концентрации, где получить сплавы без водорода пока не удалось [2]. Построенные кривые приведены на рис. 3. Эти кривые, однако, ранее обрывались при $N^e \approx 7$ эл./атом, и, как видно из рис. 3, сплавы этой концентрации были антиферромагнетиками с точками Нееля порядка сотен К. Отсутствие магнитного упорядочения вплоть до гелиевых температур в ГЦК и ГПУ гидридах хрома с $N^e \approx 6.5$ эл./атом, таким образом, означает резкое падение точек Нееля ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов в узком интервале изменения N^e от 7 до 6.5 эл./атом (пунктир на рис. 3).

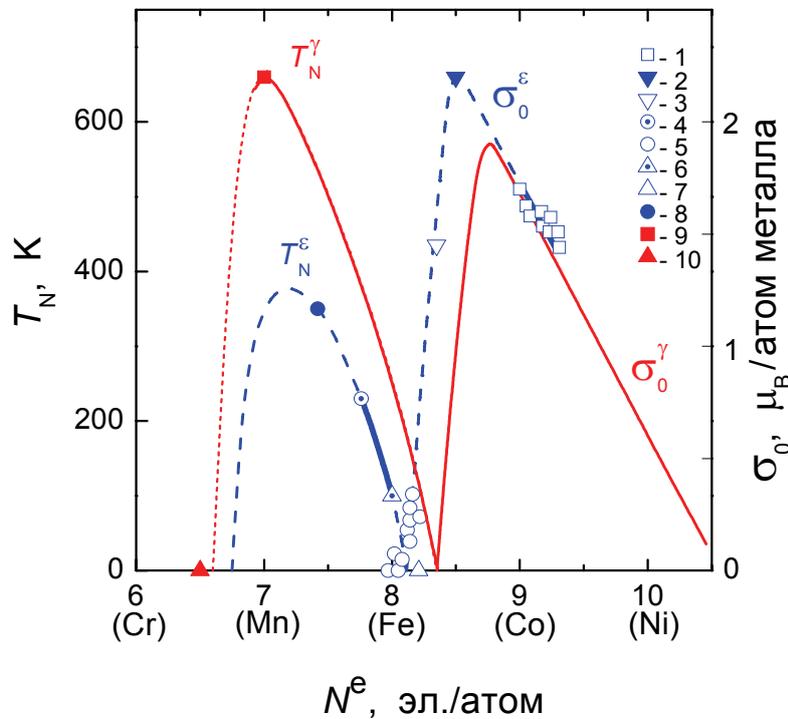


Рис. 3. Кривые Полинга-Слэтера для ГЦК (γ) сплавов (эксперимент — тонкие сплошные линии) и ГПУ (ϵ) сплавов (эксперимент — два толстых сплошных отрезка; экстраполяция — пунктирные линии) $3d$ -металлов, являющихся ближайшими соседями в таблице Менделеева. σ_0 — спонтанная намагниченность при $T = 0$ К для ферромагнитных сплавов; T_N — температура Нееля антиферромагнитных сплавов. Символы для гидридов обозначают экспериментальные данные, представленные как функции эффективной концентрации электронов, $N^e(x) = N^e(0) + \eta x$, где x — отношение числа атомов Н к числу атомов металла и $\eta = 0.5$ электронов на атом Н. (1) σ_0 — твёрдые растворы ϵ -CoH $_x$; (2) σ_0 — ϵ' -FeH с двойной ГПУ решёткой металла; (3) σ_0 — Fe $_{0.947}$ Cr $_{0.053}$ H $_{0.92}$ с металлической подрешёткой типа 9R; (4) T_N для ϵ -Fe $_{0.776}$ Mn $_{0.224}$; (5) σ_0 для твёрдых растворов ϵ -Fe $_{0.776}$ Mn $_{0.224}$ H $_x$; (6) T_N для ϵ -Fe; (7) σ_0 для ϵ -FeH $_{0.42}$ (ссылки на оригинальные экспериментальные работы даны в [9]); (8) T_N для γ -MnD $_{0.83}$ [7]; (9) T_N для γ -Mn [8]; (10) T_N для ϵ -CrH и γ -CrH из работы [5] и данной работы).

Интересно отметить, что быстрое уменьшение температуры Нееля (и, соответственно, магнитных моментов) антиферромагнитных ГЦК сплавов в диапазоне электронных концентраций 7.0–6.5 эл./атом аналогично быстрому уменьшению σ_0 у ферромагнитных ГЦК сплавов, происходящему в инварном диапазоне 8.8–8.4 эл./атом. Можно предположить, что сильная зависимость магнитных свойств от электронной концентрации подразумевает их сильную зависимость от межатомных расстояний, и антиферромагнитные ГЦК фазы (например, гидриды сплавов Cr-Mn) в диапазоне 7.0–6.5 эл./атом тоже будут проявлять инварные аномалии.

Во втором разделе излагаются результаты исследования ГЦК и ГПУ гидридов хрома методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Исследование производилось с помощью нейтронных спектрометров KDSOG-M в ОИЯИ, Дубна (интервал переданных энергий нейтронов $\hbar\omega = 5\text{--}50$ мэВ, $T = 10$ К) и IN1-BeF в ИЛЛ, Гренобль (40–400 мэВ, 5 К).

НРН спектры γ -CrH и ϵ -CrH похожи на изученные ранее спектры моногидридов всех других 3d- и 4d-металлов VI-VIII групп (см. [3], [10] и ссылки, приведенные в этих работах). Для примера, на рис. 4 показан спектр γ -CrH. Как и спектры других моногидридов, он состоит из области решёточных мод ($\hbar\omega < 40$ мэВ) и области оптических колебаний атомов водорода ($\hbar\omega > 90$ мэВ). Первый (фундаментальный) диапазон оптических колебаний атомов водорода представляет собой интенсивный пик с максимумом при $\hbar\omega_0 \approx 118$ мэВ и плечом в сторону высоких энергий до 170 мэВ. Основываясь на результатах для дейтерида палладия [11], главный пик обычно приписывают почти бездисперсионным поперечным оптическим модам, а плечо – продольным оптическим модам со значительной дисперсией из-за дальнедействующего Н-Н взаимодействия. Второй и третий диапазоны оптических колебаний атомов водорода являются результатом многофононного рассеяния нейтронов. Они расположены, соответственно, при энергиях примерно в два и три раза выше энергии фундаментальной зоны и характеризуются более плавным распределением интенсивности.

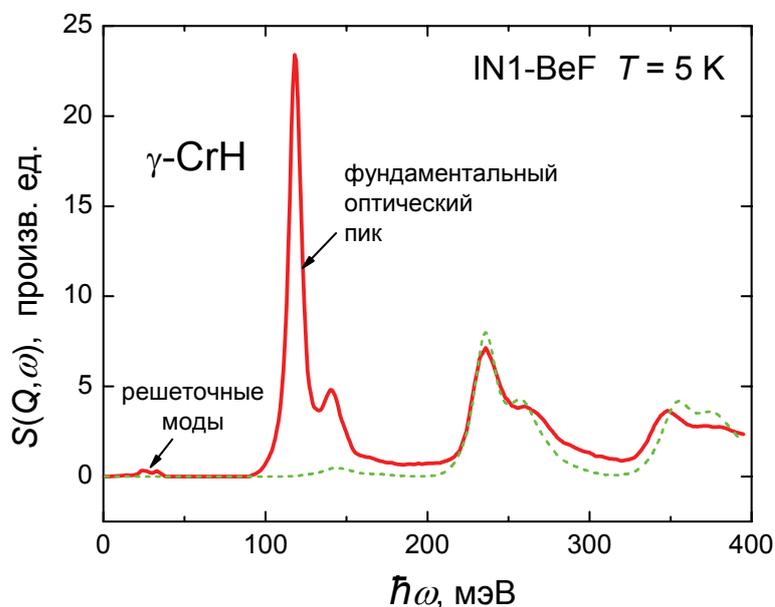


Рис. 4. Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ рассеяния нейтронов для γ -CrH (сплошная линия, эксперимент) и вклад многофононного рассеяния (пунктирная линия), рассчитанный итерационным методом [12] в изотропном гармоническом приближении.

НРН спектры гидридов, в основном, являются результатом рассеяния нейтронов на протонах и хорошо отражают плотность колебательных состояний атомов водорода. В случае гидридов хрома, вклад рассеяния на атомах хрома для решёточных колебаний составляет менее 4% из-за большого сечения некогерентного рассеяния на атомах водорода, и этот вклад уменьшается до $2 \times 10^{-3} \%$ для оптических колебаний из-за зависимости векторов поляризации соответствующих колебательных мод от массы. Однофононные оптические спектры гидридов γ -CrH и ϵ -CrH, полученные вычитанием вычисленных спектров многофононного рассеяния из экспериментальных данных, показаны на рис. 5.

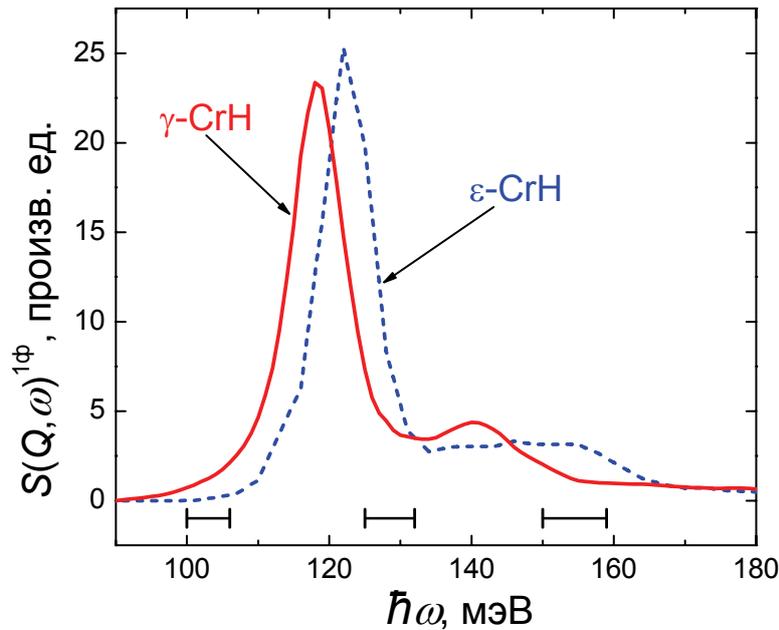


Рис. 5. Однофононные оптические спектры γ -CrH (сплошная линия) и ϵ -CrH (пунктирная линия). Горизонтальными отрезками показано разрешение по энергии спектрометра IN1-BeF.

Как видно из рис. 5, фундаментальные зоны оптических колебаний водорода в γ -CrH и ϵ -CrH близки по форме и по ширине энергетического интервала и лишь немного сдвинуты по энергии относительно друг друга. Пик расположен при $\hbar\omega_0 = 118$ мэВ в случае γ -CrH и при $\hbar\omega_0 = 122$ мэВ для ϵ -CrH.

Значения энергии этих пиков как функция минимального расстояния водород-металл R в кристаллической решетке показаны на рис. 6 и согласуются с приблизительно линейной зависимостью $\hbar\omega_0(R)$ для всех других моногидридов $3d$ -металлов, установленной ранее [3]. Как видно из рисунка, значения $\hbar\omega_0(R)$ быстро возрастают с уменьшением атомного номера металла и, соответственно, с увеличением R , и существенно различаются для $3d$ - и для $4d$ -металлов. Довольно давно было замечено [13], что у ГЦК дигидридов различных металлов (переходных, редкоземельных и щелочноземельных), в которых водород занимает тетраэдрические междуузлия, значения $\hbar\omega_0(R)$ описываются единой общей зависимостью $\hbar\omega_0(R) \propto A \cdot R^{-3/2}$ (пунктир на рис. 6) – так называемой "кривой Росса". Удовлетворительного объяснения наличию этой зависимости пока не найдено. С уверенностью можно сказать лишь, что само по себе увеличение R должно уменьшать силу межатомного взаимодействия и, следовательно, уменьшать $\hbar\omega_0$.

Противоположное поведение значений $\hbar\omega_0(R)$ у моногидридов с увеличением R и, соответственно, с уменьшением атомного номера металла указывает на значительное

усиление взаимодействия водород-металл в ряду $3d$ -металлов $Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr$ а также $4d$ -металлов $Pd \rightarrow Rh \rightarrow Mo$. Разделить эффекты, обусловленные изменением R и изменением типа атомов металла, оказалось возможным благодаря сравнению ИР спектров двух гидридов хрома, ГЦК и ГПУ, с одинаковым химическим составом и близкими значениями R , но сильно различающимся расположением атомов во второй и более отдалённых координационных сферах.

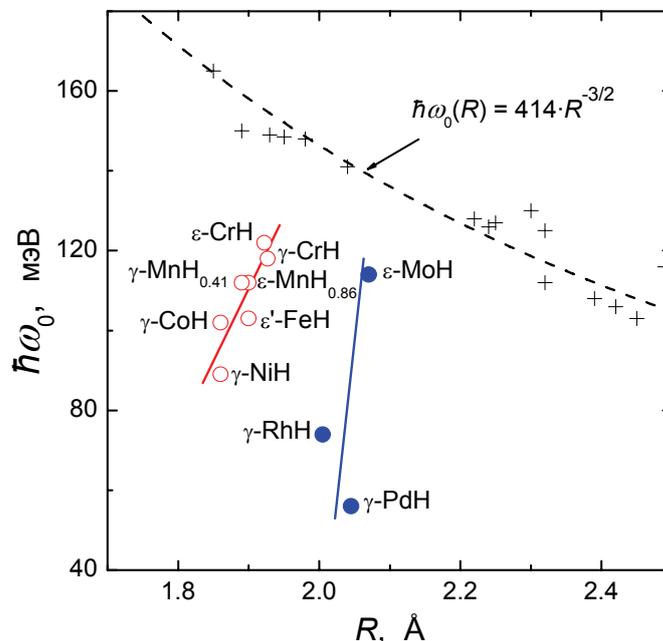


Рис. 6. Энергия $\hbar\omega_0$ фундаментального пика оптических колебаний водорода как функция кратчайшего расстояния водород-металл R для различных дигидридов со структурой флюорита (крестики) [13] и для моногидридов $3d$ -металлов (светлые кружки) и $4d$ -металлов (темные кружки) с октаэдрической координацией водорода [3], [10]. γ - ГЦК решетка металла, ϵ - ГПУ, ϵ' - двойная ГПУ.

Как видно из рис. 6, точки для γ -CrH и ϵ -CrH близки друг к другу. Более того, немного меньшее значение $\hbar\omega_0$ для γ -CrH может быть объяснено, по крайней мере, частично, большими межатомными расстояниями R в этом гидриде, приводящими к более слабому межатомному взаимодействию. А именно, $R = a/2 = 1.927 \text{ \AA}$ для γ -CrH и $R = \sqrt{a^2/3 + c^2/16} = 1.922 \text{ \AA}$ для ϵ -CrH. Независимость значений $\hbar\omega_0$ гидридов хрома от кристаллической структуры предполагает, что положение главного оптического пика в моногидридах полностью определяется взаимодействием атомов H с ближайшими атомами металла, поскольку расположение атомов в более отдалённых координационных сферах в ГЦК и ГПУ гидридах значительно отличается.

Таким образом, наблюдаемое возрастание значений $\hbar\omega_0(R)$ у моногидридов при увеличении R связано с быстрым усилением взаимодействия водород-металл по мере уменьшения атомного номера металла, и этот эффект с лихвой компенсирует уменьшение $\hbar\omega_0(R)$ роста межатомного расстояния. Эффект согласуется с предсказаниями первопринципных расчетов [14], согласно которым уменьшение числа валентных электронов при уменьшении атомного номера переходного металла вдоль рядов периодической таблицы должно приводить к увеличению крутизны потенциальной ямы для межузельного водорода из-за менее эффективного экранирования заряда ионного остова.

В четвертой главе представлены результаты нейтронной спектроскопии α модификаций AlH_3 и AlD_3 .

Тригональная двенадцатислойная кристаллическая структура α - AlH_3 принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}m$ и состоит из чередующихся равноотстоящих плоскостей из атомов Al и атомов H, перпендикулярных оси c [15]. Цепочки атомов Al и спирали атомов H параллельны оси c и образуют трехмерную сетку из мостиков Al–H–Al. В отличие от большинства других гидридов, атомы водорода в AlH_3 имеют только по два атома металла в качестве ближайших соседей и не занимают каких-либо симметричных межузельных позиций в решетке металла. Соответственно, колебательный спектр AlH_3 также необычен и качественно отличается от спектров других гидридов, что делает AlH_3 привлекательным объектом для экспериментального изучения и моделирования динамики решетки.

Динамика решетки α - AlH_3 ранее изучалась методом НРН [16] с помощью нейтронного спектрометра обратной геометрии TFXA в Резерфордской лаборатории, Англия, см. рис. 7.

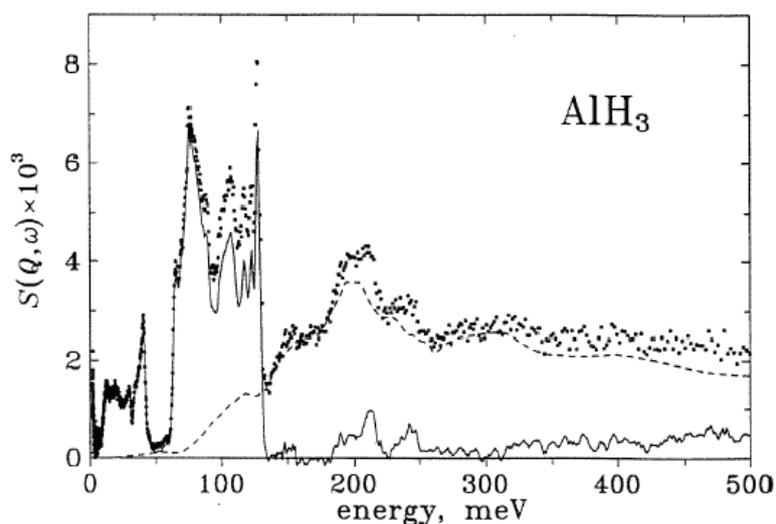


Рис. 7. НРН спектр AlH_3 , измеренный на нейтронном спектрометре TFXA при $T = 25$ К (точки). Пунктирная линия – вклад многофононного рассеяния, рассчитанный в изотропном гармоническом приближении. Тонкая сплошная линия – спектр однофононного рассеяния, полученный вычитанием многофононного вклада из экспериментального НРН спектра [16].

При переданных энергиях ниже 150 мэВ измеренный спектр четко разделяется на полосу решеточных колебаний с $\hbar\omega < 42$ мэВ и оптическую полосу в интервале 60–130 мэВ. При энергиях выше 150 мэВ однофононное рассеяние сильно подавляется и не может быть надежно выделено из многофононного спектра. Резкое ослабление однофононного рассеяния при высоких энергиях вызвано быстрым уменьшением фактора Дебая-Валлера $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)$ из-за совместного действия двух факторов – большой величины среднеквадратичного смещения $\langle u^2 \rangle$ атомов водорода и большой величины передаваемого импульса Q нейтрона. Большая величина Q – специфическая особенность спектрометров обратной геометрии.

Позднее появилась теоретическая работа [17], в которой предсказывалось существование в колебательном спектре AlH_3 еще одной зоны – зоны растягивающих оптических колебаний – состоящей из двух широких перекрывающихся пиков с центрами при 208 и 231 мэВ. Чтобы это проверить, мы исследовали AlH_3 на нейтронном спектрометре прямой геометрии HRMECS в Аргоннской национальной лаборатории (США). В полученных спектрах значения Q^2 в области переданных энергий 150–315 мэВ

были в 5 раз меньше, чем в спектре на [рис. 7](#), что позволило обнаружить и исследовать новую оптическую зону.

Неприятным свойством спектрометра TFXA является неконтролируемое появление избыточной интенсивности в диапазоне переданных энергий ниже 20–25 мэВ. В связи с этим, недебаевское поведение спектра на [рис. 7](#) в этой области энергий могло свидетельствовать о значительном ангармонизме решеточных колебаний в AlH_3 , а могло быть и артефактом. Чтобы проверить воспроизводимость тонкой структуры НРН спектра AlH_3 при энергиях до 150 мэВ и определить степень его ангармонизма, мы исследовали образец AlH_3 при двух температурах, 9 и 291 К, и образец AlD_3 при 9 К на нейтронном спектрометре обратной геометрии NERA-PR в ОИЯИ, Дубна. При энергиях от 5 до 150 мэВ спектрометр NERA-PR имеет примерно такое же разрешение 2–3% по энергии, как и спектрометр TFXA, но превосходит его по светосиле.

Первый раздел четвертой главы посвящен результатам измерений на спектрометре NERA-PR. Стандартным представлением данных на этом спектрометре является обобщённая плотность колебательных состояний $G(E)$, связанная с динамическим структурным фактором $S(Q, E)$ соотношением

$$G(E) = \frac{S(Q, \omega)E}{Q^2 [n(T, E) + 1]},$$

где $E = \hbar\omega$ и $n(T, E)$ – фактор Бозе.

Спектры $G(E)$ образца $\alpha\text{-AlH}_3$ показаны на [рис. 8](#). Как и в случае гидридов хрома, они представляют, главным образом, неупругое рассеяние нейтронов на атомах водорода.

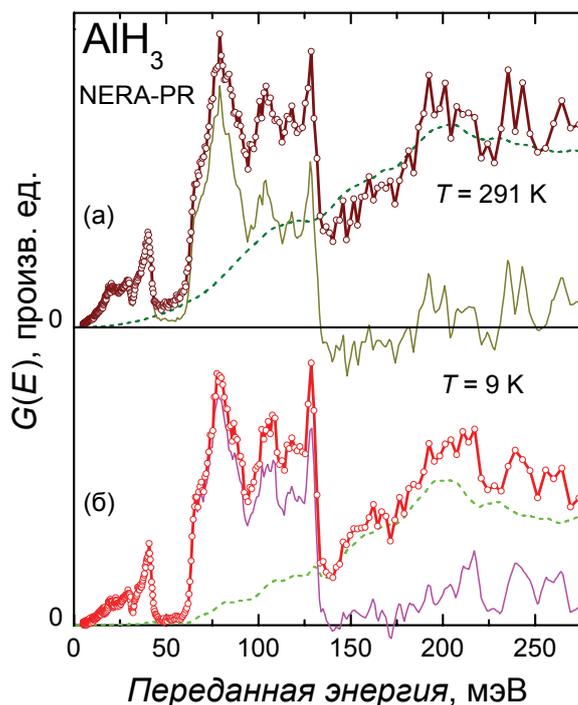


Рис. 8. Обобщённая плотность колебательных состояний $G(E)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$, измеренная при (а) 291 К и (б) 9 К на спектрометре NERA-PR. Светлыми кружками, соединёнными сплошными линиями, показаны экспериментальные данные. Пунктирные линии – многофононные вклады. Тонкие сплошные линии – однофононные спектры, полученные вычитанием многофононного вклада из соответствующих экспериментальных данных.

При переданных энергиях от 25 до 135 мэВ однофононный спектр AlH_3 , измеренный на спектрометре NERA-PR при 9 К (рис. 8(б)), хорошо воспроизводит форму и положение всех основных особенностей спектра, измеренного при 25 К на спектрометре TFXA (рис. 7). Нагрев образца AlH_3 до 291 К (рис. 8(а)) не изменяет формы и положения особенностей. Это свидетельствует о гармоническом поведении соответствующих колебательных мод при температурах до 291 К.

В обоих спектрах AlH_3 , полученных на спектрометре NERA-PR, отсутствует существенно недебаевская, избыточная интенсивность в области решеточных мод при энергиях ниже 25 мэВ. Таким образом, спектрометр TFXA исказил НРН спектр AlH_3 (рис. 7) в области решеточных мод.

Изучение AlD_3 на спектрометре NERA-PR продемонстрировало гармоничность НРН спектра гидрида алюминия по отношению к изотропному замещению D на H. В частности, как видно из рис. 9, низкоэнергетическая часть спектра AlH_3 , построенная как функция $E/\sqrt{m_{\text{AlD}_3}/m_{\text{AlH}_3}} \approx E/\sqrt{33/30} \approx E/1.049$ хорошо описывает трансляционные колебания блоков $\text{Al}(\text{D}_{1/2})_6$ в спектре AlD_3 . Зона оптических колебаний атомов дейтерия в AlD_3 хорошо воспроизводится при масштабном множителе, равном 1.37. Отклонение этого множителя от “гармонического” отношения $\sqrt{m_{\text{D}}/m_{\text{H}}} \approx \sqrt{2} \approx 1.41$ может частично объясняться большей величиной межатомных сил в AlD_3 по сравнению с AlH_3 вследствие меньших межатомных расстояний [15].

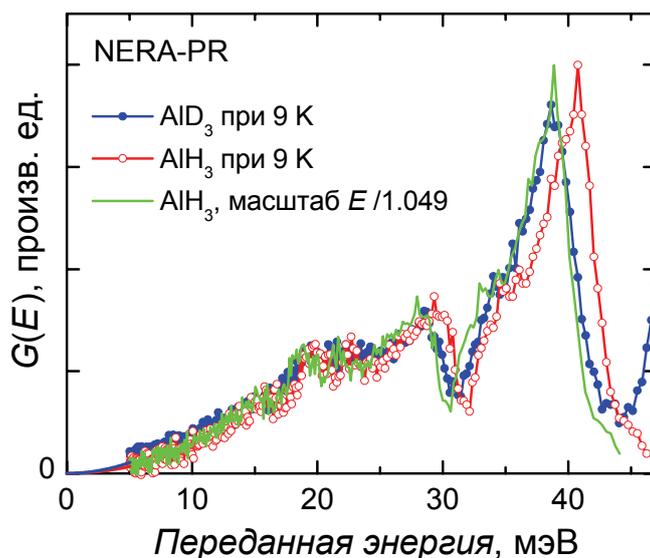


Рис. 9. Экспериментальные спектры $G(E)$ для $\alpha\text{-AlD}_3$, (темные кружки) и $\alpha\text{-AlH}_3$ (светлые кружки) и спектр $\alpha\text{-AlH}_3$, представленный как функция $E/\sqrt{m_{\text{AlD}_3}/m_{\text{AlH}_3}} \approx E/1.049$ (тонкая сплошная линия). Не измерившиеся части спектров при $E < 5$ мэВ интерполированы дебаевскими зависимостями $G(E) \propto E^2$.

Образец AlD_3 содержал 1.5 ат.% примеси атомов H, и в его спектре $G(E)$ наблюдались два узких пика локальных оптических колебаний этих атомов. О том, как пики локальных колебаний H были выделены из спектра AlD_3 , рассказывается во втором разделе данной главы диссертации, а третий раздел посвящен их анализу и моделированию.

Во втором разделе изложены результаты исследования образца AlH_3 , на нейтронном спектрометре прямой геометрии HRMECS. Особенностью этого спектрометра является приблизительно линейное изменение разрешения по энергии $\Delta E/E_i$ от 3% до 2% в диапазоне переданных энергий от $E_i/2$ до E_i , где E_i – начальная энергия нейтронов. На рис. 10 показаны спектры $S(Q,E)$, измеренные при 10 К при использовании нейтронов с $E_i = 200$ и 355 мэВ.

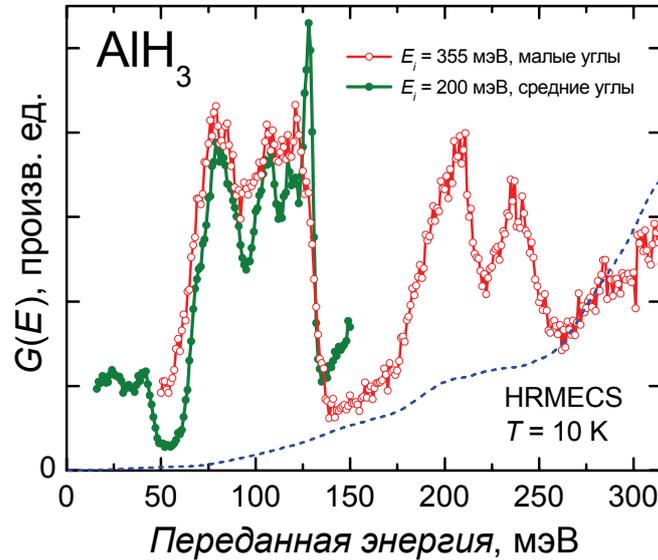


Рис. 10. Динамический структурный фактор $S(Q,E)$ образца AlH_3 , измеренный при 10 К на нейтронном спектрометре HRMECS при использовании нейтронов с начальными энергиями $E_i = 200$ мэВ (данные суммированы по средним углам рассеяния $28^\circ - 63^\circ$) и $E_i = 355$ мэВ (суммирование по малым углам от -20° до -6° и от $+6^\circ$ до $+20^\circ$). Пунктиром показан многофононный вклад для спектра с $E_i = 355$ мэВ.

В спектре с $E_i = 355$ мэВ, полученном при малых углах рассеяния и, следовательно, малых переданных импульсах, отчётливо видны два интенсивных и хорошо разрешённых пика с центрами при 204 и 238 мэВ. Появление этих двух пиков и их положения хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями работы [17], а также более поздней работы [18] для высокоэнергетической зоны растягивающих оптических колебаний атомов H в $\alpha\text{-AlH}_3$. Анализ зависимости рассеянной интенсивности от переданного импульса нейтрона показал, что основной вклад в интенсивность этих двух пиков вносит однофононное рассеяние.

Для выявления аналогичной высокоэнергетической зоны оптических растягивающих колебаний атомов D в спектре AlD_3 , измеренном на спектрометре NERA-PR (рис. 11), спектр AlH_3 , измеренный на HRMECS'е, был преобразован в $G(E)$ и масштабирован по оси E так, чтобы совпали высокоэнергетические края первой (нижней) оптической зоны около 96 мэВ. Результат подгонки представлен на рис. 11 тонкой сплошной линией. Коэффициент масштабирования 1.35 близок к значению 1.37, использованному для подгонки первой оптической зоны спектра AlD_3 спектром AlH_3 , полученным на NERA-PR.

Как видно из рис. 11, пики вблизи 154 и 175 мэВ в спектре образца AlD_3 определённо произошли от растягивающих мод колебаний атомов дейтерия. Эти пики лучше видны на спектре AlD_3 , чем на спектре AlH_3 (рис. 8), измеренном на том же спектрометре NERA-PR, из-за меньшего ослабления фактором Дебая-Валлера $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)$. Этот фактор имеет большую величину для колебаний в AlD_3 , потому что они смещены в сторону меньших энергий и, следовательно, меньших переданных импульсов

Q , а также потому, что среднеквадратичное смещение $\langle u^2 \rangle$ более тяжёлых атомов D меньше.

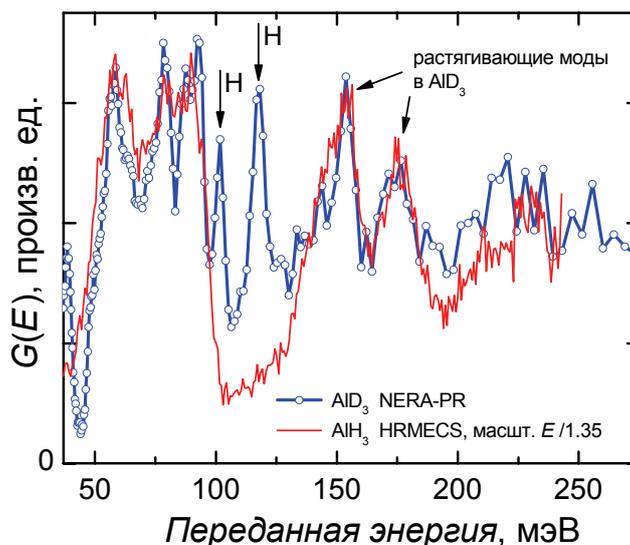


Рис. 11. Экспериментальный спектр $G(E)$ образца AlD_3 , измеренный при 9 К на нейтронном спектрометре NERA-PR (светлые кружки, соединённые толстой сплошной линией), и спектр AlH_3 , измеренный при 10 К на HRMECS и построенный как функция $E = E/1.35$ (тонкая сплошная линия). Двумя вертикальными стрелками показаны пики примеси H в образце AlD_3 .

Два пика при 101.5 и 117.5 мэВ в спектре AlD_3 , отмеченные стрелками на рис. 11, могут быть приписаны локальным дефектным модам примесных атомов водорода, равномерно распределенных по позициям атомов D в исследуемом образце. Действительно, если бы 1.5% атомов H в образце AlD_3 образовали макроскопические частицы AlH_3 , то в спектре $G(E)$ этого образца появилась бы оптическая зона колебаний H в диапазоне от 60 до 135 мэВ (рис. 8), наложенная на зону оптических колебаний D. В эксперименте (рис. 11) это не наблюдается. Если же примесные атомы H хаотически распределены по кристаллографически эквивалентным позициям атомов D, то среднее расстояние между ближайшими атомами H должно быть велико, а взаимодействие между ними мало. Каждый атом H будет колебаться почти независимо от других, образуя три локальные дефектные моды – одну моду вдоль связи Al-H (высокочастотная растягивающая мода) и две моды в поперечных направлениях (низкочастотные моды изгиба связи H-Al-H). Пики на 101.5 и 117.5 мэВ лежат в диапазоне 60–135 мэВ изгибных мод и могут быть приписаны поперечным дефектным модам.

В третьем разделе проводится анализ локальных колебаний примесных атомов H в матрице AlD_3 в рамках модели Борна-Кармана. Силовые константы модели были определены подгонкой рассчитанных колебательных спектров под экспериментальные спектры чистых AlH_3 и AlD_3 с использованием уменьшенной элементарной ячейки, содержащей 3 формульные единицы. Затем был проведен расчет для AlD_3 с ячейкой, в которой один атом дейтерия был заменен атомом протия, что соответствует 11.1 ат.% примеси H. При выборе константы H-D взаимодействия, близкой к константам H-H и D-D взаимодействия, были получены положения 101.5 и 117.5 мэВ пиков поперечных дефектных мод, совпадающие с экспериментальными. Пик третьей, продольной дефектной моды оказался расположен в области энергий 220–260 мэВ и, как видно из рис. 11, не налагался ни на какие пики в спектре колебаний чистого AlD_3 .

Расчёт также показал, что наличие одного атома Н (11.1% примеси) в уменьшенной элементарной ячейке AlD_3 не приводит к каким-либо значительным изменениям в плотности фононных состояний остальных восьми атомов D по сравнению со случаем чистого AlD_3 . Поэтому был сделан вывод, что вклады от колебаний атомов Н и D аддитивны при концентрации Н как минимум до 11%. Пропорциональное уменьшение рассчитанной интенсивности пиков поперечных дефектных мод для эмуляции реальной концентрации примеси 1.5% хорошо воспроизвело относительную интенсивность этих пиков в экспериментальном спектре образца AlD_3 (рис. 11).

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что пики при 101.5 и 117.5 мэВ в НРН спектре образца AlD_3 возникли из-за локальных поперечных мод Н-дефектов, и что эти дефекты не нарушают распределение плотности оптических колебаний атомов D в AlD_3 .

В четвёртом разделе данной главы описано построение кривых плотности фононных состояний в $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$. Чтобы получить спектр фононной плотности состояний $g(E)$, однофононный спектр $G(E)$ был поделен на фактор Дебая-Валлера, разложен на 3 неперекрывающиеся зоны – зону решётчных колебаний и две оптические зоны, а затем каждая из этих трёх зон была нормирована так, чтобы представлять количество соответствующих фононных мод (6, 12 и 6 мод в соответствии с расчетами [17]). Спектры $g(E)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$, полученные таким образом, показаны на рис. 12 вместе со спектром для $\alpha\text{-AlH}_3$, рассчитанным в работе [17]. Как можно видеть, соответствие между двумя спектрами AlH_3 хорошее. Это предполагает адекватность как теоретических расчётов [17], так и процедуры, использованной нами для получения $g(E)$ из экспериментальных данных по НРН.

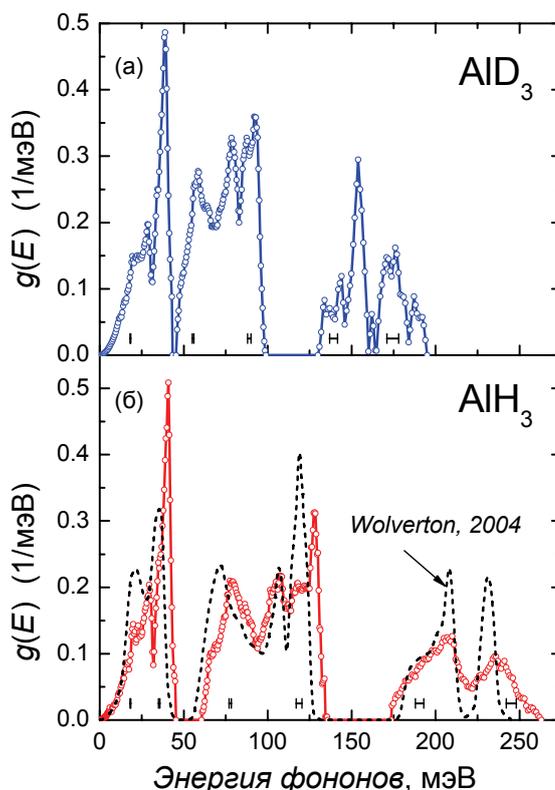


Рис. 12. Плотности фононных состояний $g(E)$ для $\alpha\text{-AlD}_3$ (а) и $\alpha\text{-AlH}_3$ (б), полученные из данных по НРН (сплошные линии) и плотность фононных состояний, рассчитанная для $\alpha\text{-AlH}_3$ в работе [17] (пунктирная линия). Горизонтальными отрезками показано разрешение по энергии использованных данных НРН.

Пятая глава посвящена исследованию термодинамических свойств α -AlH₃ и α -AlD₃. Гидрид алюминия – диэлектрик, и его теплоемкость определяется только колебаниями решетки, что позволяет рассчитать ее до температур много выше температуры термического разложения гидрида (около 150°C при атмосферном давлении), изучив колебательный спектр при низкой температуре. Мы выполнили такой расчет и экспериментально проверили его правильность при низких и умеренных температурах. Из теплоемкости мы получили термодинамические функции AlH₃ при атмосферном давлении и, используя известные P - V - T соотношения для водорода, рассчитали линию равновесия $Al + (3/2)H_2 = AlH_3$ при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Заключительным этапом исследования AlH₃ в диссертационной работе стало экспериментальное определение условий его образования и распада при высоких давлениях водорода и повышенных температурах.

В первом разделе данной главы описывается, как из полученной нами плотности фононных состояний $g(\omega)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃ (рис. 12) рассчитывались температурные зависимости теплоёмкости C_V при постоянном объеме, а правильность расчета проверялась сравнением с экспериментальными данными по теплоемкости C_P при постоянном объеме, взятыми из литературы и измеренными нами.

Расчет теплоемкостей проводился по формуле:

$$C_V(T) = \frac{R}{2} \int \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 g(\omega) n(\omega, T) [n(\omega, T) + 1] d\omega, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; k_B – константа Больцмана и $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ – фактор Бозе. Так как спектры $g(\omega)$ были нормированы в сумме на 24 состояния, это уравнение даёт $C_V(T) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{R}{2} \int g(\omega) d\omega = 12R = 3R \times 4$ на грамм-моль AlH₃ или AlD₃ в соответствии с законом Дюлонга и Пти. Вычисленные зависимости $C_V(T)$ показаны на рис. 13 (пунктирные линии) вместе с экспериментальными данными, имеющимися в литературе [19], [20] и измеренными в этой работе.

В интервале температур 0–360 К, доступном для измерения теплоемкости при атмосферном давлении, значения C_V и C_P для каждого из двух изученных соединений могут сравниваться напрямую, без каких-либо коррекций, так как различие между C_V и C_P много меньше погрешности экспериментальных и вычисленных данных. Необходимость в проведении наших собственных измерений теплоемкости была вызвана тем, что рассчитанная кривая $C_V(T)$ для AlH₃ не очень хорошо согласовались с экспериментальными данными [19], [20], и точность этих данных была не очень высока. Например, в работе [20] кривая $C_P(T)$ для AlD₃ проходила ниже кривой для AlH₃ при температурах < 70 К, что противоречит установленному нами гармоническому поведению фононного спектра AlH₃ относительно изотопического замещения H на D. В случае справедливости гармонического приближения, относительная погрешность измерения теплоемкости в работе [20] была не лучше 10% при 70 К и достигала 20–25% при 30 К и более низких температурах.

Для получения надежной зависимости $C_P(T)$ для AlH₃ при низких температурах мы измерили ее с точностью 2% в интервале температур от 6 до 30 К с использованием релаксационного микрокалориметра, сконструированного и изготовленного в ИФТТ РАН [21]. Для проверки достоверности литературных данных при умеренных температурах мы измерили зависимости $C_P(T)$ для AlH₃ и AlD₃ с точностью 5% при 130–320 К, используя дифференциальный сканирующий калориметр Perkin-Elmer DSC-7.

Результаты расчетов и измерений теплоемкости α -AlH₃ и α -AlD₃ в области низких температур показаны на рис. 13(a) в дважды логарифмическом масштабе. Наши расчетная и экспериментальная зависимости для AlH₃ совпадают в пределах допустимой

погрешности. При температурах 10–30 К эти зависимости близки к линейным и соответствуют $C_p \propto T^{2.7}$. При более низких температурах показатель степени увеличивается и приближается к 3.

Зависимости для α -AlH₃ и α -AlD₃ из работы [20] близки к линейным при температурах 15–50 К, почти параллельны и соответствуют $C_p \propto T^{2.96}$. Выполнение дебаевского закона T^3 для низкотемпературной теплоемкости в широком интервале температур характерно для веществ с простой кубической решеткой. Показатель степени для сложных анизотропных соединений, подобных AlH₃, как правило, значительно ниже, и возрастает до 3 только при очень низких температурах [22]. В этом отношении, наши зависимости $T^{2.7}$ при температурах 10–30 К представляются более достоверными, чем зависимости $T^{2.96}$ из [20].

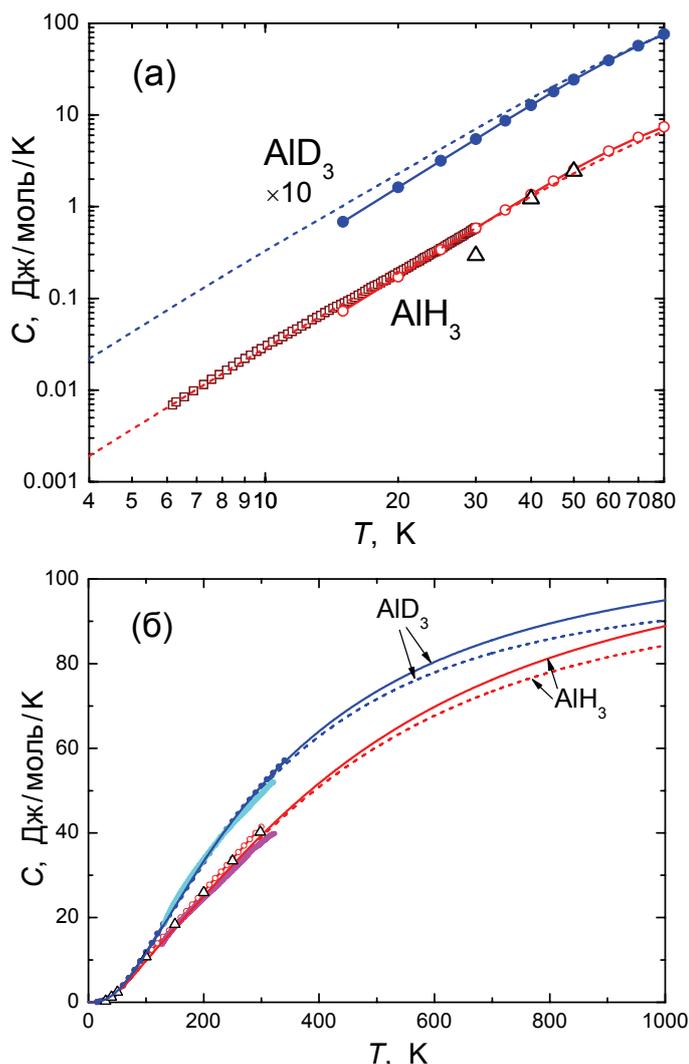


Рис. 13. Температурные зависимости теплоёмкости для α -AlH₃ и α -AlD₃. Экспериментальные значения $C_p(T)$ показаны для AlH₃ светлыми треугольниками [19], светлыми кружками [20], светлыми квадратиками и жирной сплошной кривой (наши данные); для α -AlD₃ – темными кружками [20] и жирной сплошной кривой (наши данные). Пунктирными и тонкими сплошными линиями представлены, соответственно, зависимости $C_V(T)$ и $C_p(T)$, рассчитанные в нашей работе.

При температурах 130–320 К измеренная нами зависимость $C_p(T)$ для AlD₃ (жирная сплошная линия на рис. 13(б)) совпадает с зависимостью из работы [20], а зависимость

для AlH_3 проходит ниже, чем в [20] и [19]. Рассчитанные нами зависимости $C_V(T)$ располагаются между имеющимися экспериментальными зависимостями $C_P(T)$ как для AlD_3 , так и для AlH_3 , и потому представляют теплоемкости этих соединений при температурах 130–320 К надежнее, чем каждая из экспериментальных зависимостей в отдельности. Следует ожидать, что рассчитанные зависимости хорошо воспроизводят $C_V(T)$ для AlD_3 и AlH_3 также и при гораздо более высоких температурах, потому что результаты расчёта по ур. (1) с увеличением температуры становятся всё менее и менее чувствительными к деталям спектра $g(\omega)$.

Зависимости $C_V(T)$ полезны для проверки правильности различных теоретических моделей и первопринципных расчетов динамики решетки. Для термодинамического анализа важны зависимости $C_P(T)$, так как они позволяют непосредственно рассчитать энтропию, энтальпию и свободную энергию Гиббса изучаемого вещества.

Второй раздел данной главы посвящен описанию того, как были получены поправки к расчетным зависимостям $C_V(T)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$, превращающие их в зависимости $C_P(T)$ при температурах до 1000 К, показанные на рис.13(б) тонкими сплошными линиями.

Зависимость $C_V(T, V_0)$ была переведена в зависимость $C_P(T, V_0)$ с помощью выражения [22]:

$$\Delta C_{PV}(T) = C_P - C_V = \alpha^2 TV / \beta, \quad (2)$$

где α – коэффициент термического расширения; β – изотермическая сжимаемость; $V(T)$ – молярный объём; $V_0 = V(9 \text{ К}) \approx V(0 \text{ К})$ – молярный объем при $P_0 = 1$ атм и температуре 9 К, для которой были построены плотности фононных состояний $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$.

Для AlH_3 и AlD_3 нам не удалось найти в литературе ни зависимостей $\alpha(T)$, ни $V(T)$. Мы измерили эти зависимости с помощью рентгеновской дифракции при температурах 80–370 К и проэкстраполировали их на более низкие и более высокие температуры с помощью полуэмпирического закона Грюнайзена [22]:

$$\alpha(T) = B \cdot C_V(T), \quad (3)$$

определив константу B подгонкой к эксперименту.

Сложной проблемой оказалось определение зависимостей $\beta(T)$ при повышенных температурах. В литературе имеются только экспериментальные значения β_{exp} для $\alpha\text{-AlH}_3$ [23] и $\alpha\text{-AlD}_3$ [24] при комнатной температуре. Температурные зависимости сжимаемости каких-либо веществ в последние несколько десятилетий практически не изучались, и сколько-нибудь надежные теоретические или эмпирические рецепты для их описания отсутствуют. Если считать так называемую константу Грюнайзена $\gamma = \alpha V / (\beta C_V)$ постоянной величиной [25], то из (3) следует, что $\beta(T) \propto V(T)$. Среди множества эмпирических и полуэмпирических законов Грюнайзена есть один (см. [26]), наиболее сильно отклоняющийся от этого и гласящий, что $\beta(T) \propto V(T)^{8.4}$. Мы вычислили поправки (2) для обеих зависимостей $\beta(T)$ и взяли их среднее арифметическое $\Delta C_{PV}^{\text{av}}(T)$. Результат представлен на рис. 14.

Мы не нашли ни одной работы, в которой для твердого вещества оценивались бы изменения C_P , обусловленные увеличением объёма с увеличением температуры. Мы оценили эти изменения следующим образом:

$$\Delta C_{PP}(T) = C_P(V, T) - C_P(V_0, T) \approx \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T (P_0 - P) \approx TP \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P,$$

где P – это давление, которое уменьшает объём образца с $V(T)$ до V_0 . Зависимости $P(T)$ были получены из уравнения состояния $V(P, T) \approx V(T)(1 - \beta P)$ при условии, что $V(P, T) = V_0$. Поправка была вычислена для двух разных температурных зависимостей $\beta(T)$ и усреднена. Полученные зависимости $\Delta C_{PP}^{\text{av}}(T)$ представлены на рис. 14.

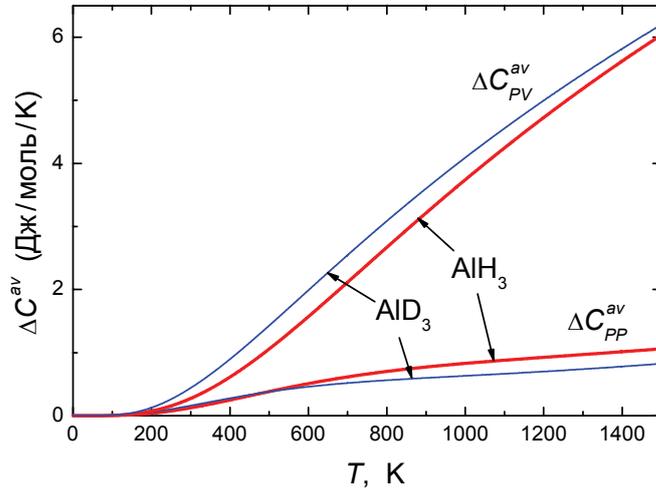


Рис. 14. Средние значения поправок $\Delta C_{PV}(T) = C_P(T, V_0) - C_V(T, V_0)$ и $\Delta C_{PP}(T) = C_P(V, T) - C_P(V_0, T)$, вычисленных с использованием зависимостей $\beta(T) \propto V(T)$ и $\beta(T) \propto V(T)^{8.4}$.

Зависимости $C_P(T)$, показанные на рис. 13(б) тонкими сплошными линиями, были рассчитаны как $C_P(V, T) = C_V(V_0, T) + \Delta C_{PV}^{av}(T) + \Delta C_{PP}^{av}(T)$. Неточность в вычислении величины $\Delta C_{PV}^{av}(T) + \Delta C_{PP}^{av}(T)$ достигает около 15 и 25% при 1000 К для α -AlH₃ и α -AlD₃, соответственно, и обусловлена, в основном, неопределенностью в значениях $\Delta C_{PV}^{av}(T)$. При более высоких температурах неопределенность оценок $\Delta C_{PV}^{av}(T)$ и $\Delta C_{PP}^{av}(T)$ резко возрастает, что ограничило диапазон определения зависимостей $C_P(T)$ в нашей работе температурой 1000 К.

Здесь следует отметить, что неточность 20% в величине $\Delta C_{PV}^{av}(T) + \Delta C_{PP}^{av}(T)$ при 1000 К приводит к неточности около 1 Дж/моль/К или 1% величины C_P . Поэтому в температурном интервале 0–1000 К зависимости $C_P(T)$, представленные на рис. 13(б), практически также точны, как и зависимости $C_V(T)$.

В третьем разделе описан расчет стандартных (при $P_0 = 1$ атм) термодинамических функций α -AlH₃ и фазовой T - P диаграммы системы Al-H при температурах до 900 К и давлениях водорода до 90 кбар.

Стандартная энергия Гиббса $G_{\text{AlH}_3}^0(T)$ была рассчитана как:

$$G_{\text{AlH}_3}^0(T) = H_{\text{AlH}_3}^0(T) - TS_{\text{AlH}_3}^0(T) = \int_0^T C_P dT - T \int_0^T \frac{C_P}{T} dT,$$

а стандартная разность энергий $\Delta G^0(T)$ для реакции $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при атмосферном давлении как

$$\Delta G^0(T) = G_{\text{AlH}_3}^0(T) - G_{\text{Al}}^0(T) - (3/2)G_{\text{H}_2}^0(T)$$

с использованием значений $G_{\text{Al}}^0(T)$ и $G_{\text{H}_2}^0(T)$, затабулированных в справочнике [27].

При заданной температуре T в равновесии при давлении P_{eq} должно выполняться равенство $\Delta G(P_{eq}, T) = 0$. Поскольку $dG = -SdT + VdP$ и, следовательно, при постоянной температуре $dG = VdP$, то

$$\Delta G(P_{eq}, T) = \Delta G^0(T) + \int_{P_0}^{P_{eq}} \Delta V(P, T) dP = 0, \quad (4)$$

где $\Delta V(P, T) = V_{\text{AlH}_3}(P, T) - V_{\text{Al}}(P, T) - (3/2)V_{\text{H}_2}(P, T)$ – разность молярных объемов фаз, участвующих в реакции.

Используя экспериментальные зависимости $V_{\text{AlH}_3}(P)$ и $V_{\text{Al}}(P)$ при комнатной температуре [23] и интерполяционную формулу [28] для $V_{\text{H}_2}(P, T)$, мы рассчитали кривую равновесия $P_{\text{eq}}(T)$ для реакции $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$. Эта кривая показана на рис. 15 сплошной линией и совершенно не согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными по условиям распада и образования гидрида алюминия при высоких давлениях водорода.

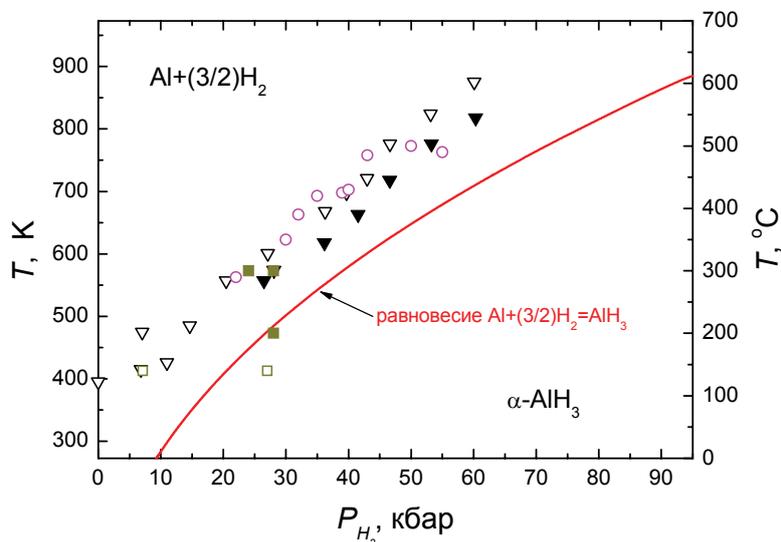


Рис. 15. T - P диаграмма системы Al-H. Сплошная линия – рассчитанная нами линия равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$. Темные и светлые треугольники – точки образования и распада AlH_3 , определенные методом ДТА [29]; светлые кружочки – точки образования AlH_3 (наши данные). Темные и светлые квадратики указывают T, P условия выдержки металлического Al в атмосфере H_2 , приводившей или, соответственно, не приводившей к образованию AlH_3 [30], [31].

Мы повторили эксперименты [29] по изучению распада и образования AlH_3 методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты (тёмные треугольники [29]) по распаду гидрида при нагреве под давлением хорошо воспроизвелись (ср. светлые кружки и треугольники на рис. 15), но мы ни разу не наблюдали образования гидрида при последующем понижении температуры.

Мы предположили, что температура разложения AlH_3 в проводившихся экспериментах могла быть значительно выше равновесной, потому что зерна химически приготовленного гидрида, использовавшегося в качестве исходного материала, были покрыты толстым, прочным слоем оксида, практически непроницаемым для водорода. Чтобы проверить это предположение, была проведена экспериментальная проверка условий образования и разложения AlH_3 при давлениях водорода до 90 кбар с использованием неокисленных частиц Al.

В четвёртом разделе описывается, как это было сделано.

Медная капсула заполнялась химически приготовленным AlH_3 , запаивалась галлием, сжималась до 10 кбар, нагревалась до 300°C и выдерживалась в этих условиях 30 мин для разложения гидрида и получения газа H_2 , окружающего получившиеся частицы Al с разрушенными оксидными оболочками под давлением 10 кбар. Далее температура изменялась до выбранного значения, давление поднималось до выбранной конечной величины, частицы Al выдерживались при этих T и P в течение времени,

варьировавшегося от двух суток при комнатной температуре до 30 мин при 600°C, и быстро охлаждались до 0°C. Давление понижалось до атмосферного, образец извлекался из медной капсулы, и определялся его состав по водороду путём термического разложения в вакуумированном объёме и с помощью рентгенофазового анализа.

Условия, при которых происходило образование гидроида, указаны на [рис. 16\(a\)](#) темными звездочками. Отсутствие образования гидроида указано светлыми звездочками. Как видно из [рис. 16\(a\)](#), расположение звездочек согласуется с расчетной линией равновесия.

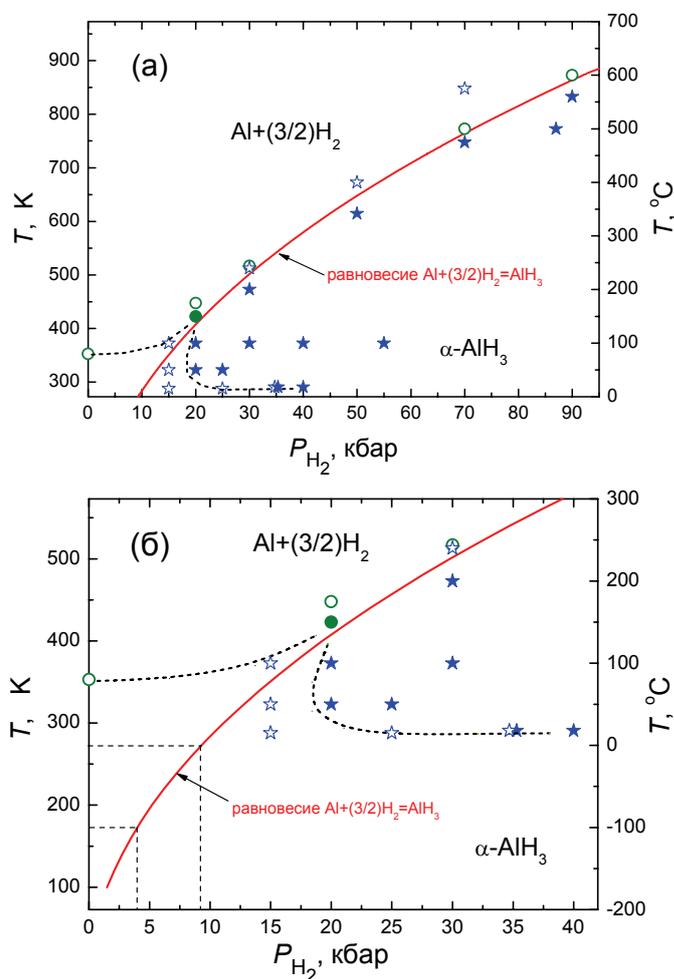


Рис. 16. T - P диаграмма системы Al-H. Темные и светлые звездочки указывают условия наличия или отсутствия образования AlH_3 , соответственно. Темные и светлые кружки указывают условия отсутствия или наличия распада AlH_3 . Сплошная линия – та же, что на [рис. 15](#). Данные настоящей работы.

В другой серии экспериментов образец, разложенный на Al и H_2 под давлением 10 кбар, сначала превращали в гидрид выдержкой при T и P много ниже линии равновесия, а затем нагревали и выдерживали при более высокой температуре. Эти эксперименты позволили определить условия распада AlH_3 (кружки на [рис. 16\(a\)](#)).

Линия равновесия $AlH_3 = Al + (3/2)H_2$ должна лежать между точками образования гидроида (темные звездочки) и его распада (светлые кружки). Как можно видеть, при повышенных температурах расчетная линия лежит в точности между этими двумя наборами точек, расположенными близко друг от друга. Следовательно, эта линия хорошо представляет равновесие.

Гистерезис превращения $AlH_3 = Al + (3/2)H_2$ мал при температурах выше 150–100°C, но быстро увеличивается при более низких температурах. Как видно из [рис. 16](#),

минимальное давление водорода, необходимое для образования α -AlH₃, составляет около 20 кбар при температурах 50–100°C.

Хорошее согласие расчетной линии равновесия с экспериментом при повышенных температурах внушает уверенность, что эта линия представляет равновесие $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ также и при пониженных температурах, когда гидрид не образуется и не распадается по кинетическим причинам. Из рис. 16(б) видно, что равновесное давление уменьшается приблизительно до 9 кбар при 0°C и до 4 кбар при –100°C. Это означает, в частности, что прямой синтез гидрида из элементов невозможен при более низких давлениях, даже если будет найден катализатор или что-то другое для ускорения кинетики его образования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Гидриды хрома с ГЦК и ГПУ решеткой металла исследованы методом нейтронной дифракции при $T = 8$ К. Установлено, что водород занимает октаэдрические междоузлия в плотноупакованных металлических решетках гидридов, а магнитное упорядочение отсутствует вплоть до гелиевых температур. Последний результат позволил завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов 3d-металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения.
2. ГЦК и ГПУ гидриды CrH исследованы методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Этим завершено НРН исследование колебательных спектров моногидридов переходных металлов с октаэдрической координацией водорода. Показано, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах является монотонной функцией расстояния R между ближайшими атомами водорода и металла и резко возрастает с увеличением R . Предложено объяснение этой аномальной зависимости.
3. Измерены НРН спектры тригидрида и тридейтерида алюминия. Обнаружена и исследована высокоэнергетическая область растягивающих оптических колебаний, предсказанная теоретически. Построены спектры плотности фононных состояний $g(E)$ для AlH₃ и AlD₃.
4. Из $g(E)$ для AlH₃ и AlD₃ рассчитаны зависимости теплоемкости $C_V(T)$. Корректность расчета проверена сравнением с экспериментальными зависимостями $C_P(T)$ при температурах до 320–340 К в области метастабильной устойчивости соединений при атмосферном давлении. Необходимые для термодинамических оценок зависимости $C_P(T)$ до $T = 1000$ К получены путем вычисления поправок к $C_V(T)$ с использованием температурных зависимостей объема AlH₃ и AlD₃, измеренных при $80 < T < 370$ К методом рентгеновской дифракции.
5. Из зависимости $C_P(T)$ для AlH₃ рассчитаны его стандартная энергия Гиббса и линия термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при давлениях водорода до 90 кбар. Экспериментально определены условия образования и разложения AlH₃ при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Результаты измерений показали хорошее согласие с проведенным расчётом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, Yu.E. Markushkin, I. Natkaniec, M.K. Sakharov “Lattice dynamics of α -AlH₃ and α -AlD₃ by inelastic neutron scattering: High-energy band of optical bond-stretching vibrations”, Phys. Rev. B **76** (2007) 064302.

2. V.E. Antonov, A.I. Beskrovnyy, V.K. Fedotov, A.S. Ivanov, S.S. Khasanov, A.I. Kolesnikov, M.K. Sakharov, I.L. Sashin, M. Tkacz “Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides”, *J. Alloys Compds* **430** (2007) 22–28.
3. М.К. Сахаров, В.Е. Антонов, Ю.Е. Маркушкин, А.И. Колесников, С.С. Хасанов “*T-P* диаграмма системы Al-H при давлениях до 90 кбар”, В сб.: *Физика экстремальных состояний вещества – 2008*, стр. 71–73. Изд. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2008.
4. V.E. Antonov, A.I. Kolesnikov, Yu.E. Markushkin, A.V. Palnichenko, Y. Ren, M.K. Sakharov “Heat capacity of α -AlH₃ and α -AlD₃ at temperatures up to 1000 K”, *J. Phys.: Condens. Matter*, в печати.

Список литературы:

1. Antonov, V.E. *J. Alloys Compd.* 2002, Vols. 330-332, 110-116.
2. Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш. *УФН*. 1982 г., Т. 137, 663.
3. V.E. Antonov, K. Cornell, B. Dorner, V.K. Fedotov, G. Grosse, A.I. Kolesnikov, F.E. Wagner, H. Wipf. *Solid State Commun.* 2000, Vol. 113, p. 569.
4. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*. М. : Наука, 1971. стр. 622.
5. J. Poźniak-Fabrowska, B. Nowak, M. Tkacz. *J. Alloys Compd.* 2001, Vol. 322, p. 82.
6. V.E. Antonov, T.E. Antonova, V.K. Fedotov, T. Hansen, A.I. Kolesnikov, A.S. Ivanov. *J. Alloys Compd.* 2005, Vols. 404-406, 73.
7. А.В. Иродова, В.П. Глазков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн, В.Е. Антонов, Е.Г. Понятовский. *ФТТ*. 1987 г., Т. 29, стр. 2714.
8. G.E. Bacon, I.W. Dunmur, J.H. Smith, R. Street. *Proc. R. Soc.* 1957, Vol. A241, p. 223.
9. V.E. Antonov, M. Baier, B. Dorner, V.K. Fedotov, G. Grosse, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, G. Schneider, F.E. Wagner. *J. Phys. Condens. Matter.* 2002, Vol. 14, 6427.
10. V.E. Antonov, T.E. Antonova, V.K. Fedotov, B.A. Gnesin, A.S. Ivanov, A.I. Kolesnikov. *J. Alloys Compd.* 2007, Vols. 446–447, p. 508.
11. J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mostoller, H.E. Flotow. *Phys. Rev. Lett.* 1974, Vol. 33, p. 1297.
12. A.I. Kolesnikov, I. Natkaniec, V.E. Antonov, I.T. Belash, V.K. Fedotov, J. Krawczyk, J. Mayer, E.G. Ponyatovsky. *Physica B.* 1991, Vol. 174, p. 257.
13. D.K. Ross, P.F. Martin, W.A. Oates, R. Khoda Bakhsh. *Z. Phys. Chem. N. F.* 1979, Vol. 114, p. 221.
14. C. Elsässer, H. Krimmel, M. Fähnle, S.G. Louie, C.T. Chan. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, Vol. 10, p. 5131.
15. J.W. Turley, H.W. Rinn. *Inorg. Chem.* 1969, Vol. 8, pp. 18-22.
16. A.I. Kolesnikov, M. Adams, V.E. Antonov, N.A. Chirin, E.A. Goremychkin, Yu.E. Markushkin, M. Prager, I.L. Sashin. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996, Vol. 8, p. 2529.
17. C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta. *Phys. Rev. B.* 2004, Vol. 69, p. 144109.
18. X. Ke, A. Kuwabara, I. Tanaka. *Phys. Rev. B.* 2005, Vol. 71, p. 184107.
19. G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oetting, D.R. Stull. Thermodynamic Properties of Aluminum Hydride. *J. Chem. Phys.* 1967, Vol. 47, p. 2759.
20. К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, С.И. Бакум, В.М. Гуревич, А.Д. Изотов. *Неорг. матер.* 2002 г., Т. 38, №7, стр. 803-806.
21. A.V. Palnichenko, A.F. Gurov, V.N. Kopylov, K. Kusano, S. Tanuma, E.I. Salamatov. *Phys. Rev. B.* 1997, Vol. 56, p. 11629.
22. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Ч. 1*. М. : Наука-физматлит, 1995. Т. 5.
23. B. Baranowski, H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Hönlle. *J. Less-Common Metals.* 1985, Vol. 113, p. 341.

24. **I.N. Goncharenko, V.P. Glazkov, A.V. Irodova and V.A. Somenkov.** Neutron diffraction study of crystal structure and equation of state AlD₃ up to the pressure of 7.2 GPa. *Physica B*. 1991, Vol. 174, pp. 117–120.
25. **E. Grüneisen,** *Ann. Physik*. 1908, Vol. 26, p. 394.
26. **R. Fürth,** *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 1941, Vol. 37, pp. 34-54.
27. **В.П. Глушко, [ред.].** *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в двух томах.* М. : Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2.
28. **М. Tkacz, A. Litwiniuk.** *Alloys Compd.* 2002, Vols. 330-332, p. 89.
29. **С.К. Коновалов, Б.М. Булычев.** *Ж. неорг. хим.* 1992 г., Т. 37, стр. 2640.
30. **М. Tkacz, S. Filipek, and B. Baranowski.** *Polish Journal of Chemistry.* 1983, Vol. 57, p. 651.
31. **В. Baranowski, М. Tkacz.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge.* 1983, Vol. 135, pp. 27-38.