Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)

на правах рукописи

КУЗОВНИКОВ Михаил Александрович

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРИДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Антонов Владимир Евгеньевич

Черноголовка – 2013

Оглавление

1. Введение	4
2. Литературный обзор	8
2.1 Система H ₂ O-H ₂	8
2.1.1 Фазовая диаграмма	8
2.1.2 Структуры фаз высокого давления	12
2.1.3 Другие системы H ₂ O-газ	15
2.2 MgH ₂	17
$2.3 \text{ PdD}_{1-x}H_x$	21
2.3.1 Система Pd-H	21
2.3.2 Колебательные спектры PdH _x	22
2.3.3 Дисперсионные кривые PdD _x	23
2.3.4 Колебательный спектр примеси Н в PdD _{0.63} H _x	25
2.4 NiD	27
3. Экспериментальные методики	28
3.1 PVT установка и маностат	28
3.2 Камеры высокого давления типа «тороид» и «чечевица»	31
3.3 Термодесорбция	35
3.4 Рентгеновская дифракция	36
3.5 Нейтронная дифракция на дифрактометрах ДИСК (НИЦ	
«Курчатовский институт») и IN3 (Институт Лауэ-Ланжевена,	
Гренобль)	37
3.6 Рамановская спектроскопия	38
3.7 Спектрометры неупругого рассеяния нейтронов IN1-BeF	
(Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль) и SEQUOIA (SNS, Oak	
ridge)	39
4. Результаты и обсуждение	41
4.1 Система H ₂ O-H ₂	41
4.1.1 Структурные данные	41
4.1.2 Термодесорбция	47

4.1.3 Волюмометрические данные	48
4.2 α-MgH ₂ и γ-MgH ₂	51
4.2.1 Рамановское рассеяние	51
4.2.2 Неупругое рассеяние нейтронов	54
 4.2.3 Линия фазового равновесия α↔γ на РТ фазовой 	
диаграмме MgH ₂	55
4.2.4 Поиск фазы β-MgH ₂ при высоких давлениях и	
температурах	57
4.3 $PdD_{1-x}H_x$	59
4.3.1 Спектр неупругого рассеяния нейтронов PdD и спектр,	
соответствующий примеси Н в PdD	59
4.3.2 Оценка применимости некогерентного приближения для	
условий рассеяния, использовавшихся в экспериментах	62
4.3.3 Моделирование вклада примеси Н в колебательный	
спектр PdD	64
4.3.3.1 Постановка задачи в рамках модели Борна-фон	
Кармана	64
4.3.3.2 Схема работы компьютерной программы по	
расчёту фононных частот в произвольной точке k-	
пространства	67
4.3.3.3 Получение g(E) и G _i (E) по фононным частотам	73
4.4 NiD	82
5. Выводы	87
6. Список литературы	88
7. Апробация	96
8. Список публикаций	98

1. Введение

Актуальность проблемы. В связи с ограниченностью запасов углеводородов перед человечеством стоит проблема перехода к новым, возобновляемым источникам энергии. Одним из возможных решений является водородная энергетика – т.е., использование водорода в качестве компактного энергоносителя. В отличие от углеводородов, водород, однако, не сжижается при комнатной температуре. Одним из путей увеличения эффективности водородных аккумуляторов является использование гидридов – твёрдых соединений водорода с большой водородной ёмкостью.

Перед широким использованием водорода в таком качестве нужно решить ряд проблем.

1) Гидриды должны обладать обратимостью, т.е. образовываться при увеличении давления водорода и распадаться при нагревании в разумных пределах давлений и температур.

2) Гидриды должны обладать большой (не менее 6 вес.%) ёмкостью по водороду.

3) Емкость по водороду должна сохраняться в течение большого числа циклов образования и распада гидрида.

Имеющиеся на сегодняшний день гидриды, обладающие свойством обратимости, можно разделить на три группы по типу химической связи водорода, причём каждой группе присущи определённые недостатки:

а) металлические гидриды, например, TiH₂. Слишком малая массовая
 ёмкость по водороду (до 4 вес. %);

б) ионные и ионно-ковалентные гидриды, например, AlH₃ и MgH₂. Слишком большие температуры распада (150–400°С), деградация при циклировании;

в) ван-дер-Ваальсовы гидриды, например, в системе вода-водород.
 Слишком низкая температура распада (около –200°С).

Чтобы устранить эти недостатки, необходимы поиск и исследование новых гидридных фаз и изучение сил взаимодействия между атомами в

новых фазах. Последнее помогает лучше понять природу химической связи атомов, и, в конечном итоге, термодинамические свойства гидридов. Этим определяются цели диссертационной работы.

В рамках данной работы исследованы представители всех трёх типов гидридов: системы вода-водород (ван-дер-Ваальсовы гидриды), магнийводород (ионно-ковалентные гидриды), палладий-водород и никель-водород (металлические гидриды). У всех этих гидридов есть одно общее свойство – они становятся термодинамически устойчивыми только при высоких давлениях, и потому оставались малоизученными до последнего времени.

Цели работы:

1) Поиск новых гидридов под высоким давлением.

2) Определение содержания водорода в гидридах и изучение их кристаллических структур.

3) Экспериментальное определение и расчет областей термодинамической устойчивости гидридов на Р-Т фазовых диаграммах.

4) Изучение колебательных спектров гидридов.

Эти цели тесно взаимосвязаны. Так, например, изучение колебательного спектра гидрида (цель 4) позволяет рассчитать его термодинамические свойства и, в некоторых случаях, область устойчивости на P-T диаграмме (цель 3). Ранее такой расчет был выполнен для α модификации тригидрида алюминия, и была построена линия равновесия Al + (3/2)H₂ = AlH₃ (см. обзор [1]). В диссертационной работе изучение колебательного спектра γ модификации дигидрида магния позволило решить более сложную задачу построения линии равновесия между α и γ фазами MgH₂.

Методы исследования включают в себя методики синтеза гидридов при высоких давлениях и температурах и методики исследования полученных образцов методами порошковой дифракции рентгеновского излучения и нейтронов, термодесорбции, неупругого рассеяния света и нейтронов. Полный список и описание применявшихся экспериментальных методов приведён в главе «3. Экспериментальные методики». Исследования проводились

в Институте физики твёрдого тела РАН (Черноголовка), Институте физической химии ПАН (Варшава, Польша), в НИЦ «Курчатовский институт» (Москва), Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция), Национальной лаборатории Окридж (Окридж, США).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Фазовая Р-Т диаграмма системы H_2O-H_2 дополнена областью стабильности нового гидрата C_0 в интервале давлений и температур, где ранее считался устойчивым гидрат C_1 . Изучение нового гидрата методами рентгеновской и нейтронной дифракции показало, что он обладает необычной кристаллической структурой, не наблюдавшейся ни у каких льдов высокого давления и газовых гидратов.

2) Методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) построен спектр g(E) плотности фононных состояний в γ фазе MgH₂ – второй по распространенности модификации дигидрида магния, одного из самых водородоемких гидридов металлов. Ранее спектры g(E) были изучены лишь у двух фаз ионно-ковалентных гидридов – α-AlH₃ и α-MgH₂.

3) Исходя из экспериментальных спектров g(E), рассчитана линия равновесия между α и γ фазами MgH₂ на P-T диаграмме. Правильность расчета проверена экспериментально и показано, что за линией $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода γ фаза устойчива при давлениях до 95кбар и температурах до 1000°C. До наших работ не было экспериментально установлено, имеется ли вообще у фазы γ -MgH₂ область устойчивости на T-P диаграмме.

4) На примере HPH спектра PdD с примесью протия показано, что изменения, вносимые легкой примесью в колебания фазы-растворителя, не ограничиваются образованием пика локальной моды дефекта, отщепленного от зоны колебаний тяжелых атомов. Значительные изменения, вызванные синфазными колебаниями D и H атомов, происходят также внутри оптической зоны фазы-растворителя. Синфазные колебания образуют зону, расположенную над основным оптическим пиком в PdD, и эта новая зона сравнима по интенсивности с пиком локальной моды примеси H.

5) Методом НРН изучен спектр оптических колебаний в NiD. На примере системы Ni-H/D показано, что P-T фазовые диаграммы систем металл-дейтерий можно с хорошей точностью рассчитать по известным P-T диаграммам систем металл-водород, если построены спектры плотности оптических фононов в соответствующих дейтеридах и гидридах.

Научная и практическая ценность работы. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых материалов для хранения водорода, полезных для развития водородной энергетики.

Разработанные методики позволяют, исходя из колебательных спектров, измеренных при низких температурах, рассчитывать термодинамические свойства гидридов при температурах много выше точки их распада при атмосферном давлении. Это дает возможность рассчитывать P-T условия термодинамического равновесия изучаемых гидридов с другими фазами при температурах, достаточно высоких для протекания соответствующих превращений.

Разработана также методика расчета Р-Т условий образования дейтерида металла исходя из Р-Т диаграммы гидрида и спектров оптических колебаний в дейтериде и гидриде. Фазовые диаграммы для большинства гидридов высокого давления уже изучены, а в случае дейтеридов диаграммы пока построены лишь для NiD [2] и MoD [3]. Предложенная методика позволяет рассчитывать Р-Т диаграммы многих других дейтеридов с точностью, сопоставимой с экспериментально достижимой.

Результаты работы по системе вода-водород полезны для понимания внутреннего строения ледяных планет-гигантов и их спутников.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 20-и отечественных и международных конференциях, полный список которых приведён в разделе «7. Апробация». По теме диссертационной работы опубликовано 3 работы в реферируемых журналах. Список публикаций приведён в разделе «9. Список публикаций». Результаты работы докладывались на научных семинарах в ИФТТ РАН в 2008–2012 гг.

2. Литературный обзор

2.1 Система H₂O-H₂

2.1.1 Фазовая диаграмма

При атмосферном давлении и T<0°C стабильной фазой воды является обычный гексагональный лёд Ih. Фазовая диаграмма льда без водорода под высоким давлением изображена на рис.1 [4, 5]. Кроме фаз, указанных на рисунке, известны еще лёд XI (протонно-упорядоченная форма льда Ih, температура упорядочения -200°C), лёд XV (протонно-упорядоченная форма льда Ih, температура упорядочения -140°C), льды VII, VIII, X (существуют при более высоких давлениях), а также льды Ic, IV, IX, XII, XIII, XIV и аморфные льды Ida и hda (метастабильные фазы, не имеющие областей стабильности на фазовой диаграмме). Согласно правилу фаз Гиббса, РТ фазовая диаграмма однокомпонентной системы может состоять из областей, в которых стабильна одна фаза; линий, на которых в равновесии находятся две фазы и тройных точек, где в равновесии находятся три фазы.



Рис. 1. Фазовая диаграмма H₂O под высоким давлением. Фазы льда обозначены римскими цифрами.

При температурах ниже –100°С фазовые переходы между фазами льда затруднены из-за медленной перестройки молекулярных конфигураций и сопровождаются большим температурным и барическим гистерезисом. Многие фазы высокого давления могут существовать в метастабильном виде вдалеке от области своей термодинамической стабильности. В частности, они могут быть закалены до температуры жидкого азота и сохранены при атмосферном давлении.

Под давлением водорода образуются новые фазы с различным содержанием водорода, и фазовая диаграмма льда кардинально меняется. Полное описание фазовых равновесий в двухкомпонентных системах даёт трёхмерная Р-Т-с фазовая диаграмма, где с – концентрация второго компонента. Обычно можно встретить проекции Р-Т-с диаграмм на Р-Т плоскость и различные сечения Р-Т-с диаграмм – например, Т-с сечение при постоянном Р. Элементами проекций являются четверные точки и линии трёхфазных равновесий (см. рис. 2).



Рис. 2. Р-Т проекция фазовой диаграммы двухкомпонентной системы H₂O-газ вблизи четверной точки Ih-гидрат-жидкость-газ. Четверная точка показана сплошным кружком.

P-T P-T-c фазовой проекция диаграммы вода-водород сильно упрощается, если рассматривать только равновесия в условиях избытка газовой фазы. В случае исчезают линии равновесия ЭТОМ трёх

конденсированных фаз, и каждой точке в любой области на Р-Т проекции однозначно соответствует набор конденсированных фаз, находящихся в равновесии между собой и с газообразной фазой – водородом. В соответствии с правилом фаз Гиббса, максимальное количество сосуществующих конденсированных фаз равно трем. Соответственно, в точках пересекаются три линии фазового равновесия, и для этих точек выполняется правило стыка трёх линий – углы между линиями должны быть меньше 180°. В дальнейшем рассмотрении водород всегда будет в избытке.

До недавнего времени в системе вода-водород были известны три богатых водородом кристаллические фазы: sII [6], C_1 и C_2 [7]. Эти фазы называются клатратными гидратами водорода, и их кристаллические структуры представляют собой сеть молекул H₂O, связанных водородными связями, в полостях которой расположены молекулы H₂ [6, 7]. Доступные экспериментальные данные по фазовым равновесиям в воде, помещённой в атмосферу молекулярного водорода, представлены на рис. 3. Ошибка в определении равновесных фазовых границ поля sII не превышает толщины линии. Для иллюстрации точности и методов измерения, использованных для построения границ полей C₁ и C₂ при больших давлениях водорода, наряду с линиями на рис. 3 показаны экспериментальные точки.

Растворимость водорода в жидкости мала и достигает молярного $H_2/H_2O=0.015$ при Р=1кбар И T=0°C [12]. отношения Равновесная растворимость водорода во льде Ih еще меньше и достигает $H_2/H_2O=0.011(5)$ вблизи четверной точки Ih+sII+жидкость+газ при P=1.07(5)кбар и T=-10(1) °С [9]. Содержание водорода в кубической фазе sII меняется с температурой и давлением от H₂/H₂O=0.23(1) вблизи четверной точки Ih+sII+жидкость+газ при P=1.07кбар и T= -10°С [9] до H₂/H₂O=48/136=0.35 при P=2кбар и T<90°С [13]. Фаза С₂ представляет собой лёд Іс с алмазоподобной подрешёткой молекул воды и H₂/H₂O=1 при давлениях водорода от 23 до 300 кбар [7]. Гидрат C₁ можно рассматривать как заполненный водородом лёд II высокого давления с ромбоэдрической структурой [7]. Содержание водорода в C₁ фазе

при комнатной температуре и давлениях водорода $7.5 \div 23$ кбар лежит в пределах H₂/H₂O=0.1÷0.25, причём наиболее вероятным значением является 1/6≈0.17 [7].



Рис.3. Р-Т фазовая диаграмма системы Н2О-Н2 при избытке водорода. Толстые сплошные линии при давлениях водорода <3.6кбар показывают линии плавления фаз Ih и sII, определённые методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [8] и волюметрии [9], а также линии Ih \leftrightarrow sII [9, 8] и sII \leftrightarrow C₁ (якобы) [10], волюметрии. Температуры определённые методом плавления гидратов при более высоком давлении водорода были определены методом ДТА [8] (символы 1) и оптической микроскопии в алмазных наковальнях [7] (символы 2 и 3). Символами 4 показаны равновесия С1↔С2, выявленные оптической микроскопией [7]. В точках 5 фаза C_1 была идентифицирована in-situ [7] рентгеновскими методами. Пустой треугольник 6 показывает условия синтеза закалённого образца С1 фазы [11], исследованного рентгеновской дифракцией; дифрактограмма этого образца представлена на рис. 25 справа.

Системы D_2O-D_2 и H_2O-H_2 отличаются незначительно. Согласно [14], четверная точка Ih-sII-жидкость-газ в системе D_2-D_2O расположена на 5.5°C выше по температуре, чем в системе H_2-H_2O .

2.1.2 Структуры фаз высокого давления

Рентгеновская дифракция позволяет определить только положения атомов кислорода в кристаллической решётке льдов. Определить положение атомов водорода этим методом нельзя из-за их пренебрежимо малой рассеивающей способности. Исследовать льды H₂O методом нейтронной дифракции сложно ввиду очень большого сечения некогерентного рассеяния нейтронов ядрами атомов Н. Полное исследование структуры льдов возможно только с применением дифракции нейтронов на образцах льдов тяжёлой воды. В таблице 1 приведены структурные данные для всех известных фаз льда.

Фазы льда	Сингония	Пространст- венная группа	Протонная упорядоченность	Молекул в ячейке	T (K)	P (ĸбар)	Плотность (г/см ³)	Параметры ячейки (Å)	Ссылка
Ih	Гексаго- нальная	P6 ₃ /mmc	нет	4	250	0	0.920	a=4.518, c=7.356	[15]
Ic	Кубическая	Fd3m	нет	8	78	0	0.931	a=6.358	[16]
II	Ромбо- эдрическая	R3	да	36	225	2.5	1.191	a=12.935, c=6.233	[17]
III	Тетраго- нальная	P4 ₁ 2 ₁ 2	нет	12	250	2.8	1.164	a=6.666, c=6.936	[18]
IV	Ромбо- эдрическая	R3c	нет	48	110 260	0 5	1.272 1.292	a=8.73, c=17.06	[19, 20]
V	Моноклин- ная	A2/a	нет	28	98 223	0 5.3	1.231 1.283	a=9.22, b=7.54,	[21]

Таблица 1. Структуры льдов.

								c=10.35, β =109.2°	
VI	Тетраго- нальная	P4 ₂ /nmc	нет	10	225	11	1.373	a=6.181, c=5.698	[22]
VII	Кубическая	Pn3m	нет	2	295	24	1.599	a=3.344	[22]
VIII	Тетраго- нальная	I4 ₁ /amd	да	8	10	24	1.628	a=4.656, c=6.775	[22]
IX	Тетраго- нальная	P41212	да	12	165	2.8	1.194	a=6.692, c=6.715	[18]
Х	Кубическая	Pn3m	да	2	300	620	2.79	a=2.78	[23]
XI	Ортором- бическая	Cmc2 ₁	да	8	5	0	0.934	a=4.465, b=7.858, c=7.292	[24]
XII	Тетраго- нальная	I42d	нет	12	260	5	1.292	a=8.304, c=4.024	[20]
XIII	Моноклин- ная	P2 ₁ /a	да	28	80	0	1.25	$a=9.24, b=7.47, c=10.30, \beta=109.7^{\circ}$	[25]
XIV	Ортором- бическая	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	да	12	80	0	1.29	a=8.350, b=8.139, c=4.083	[25]
XV	Триклинная	ΡĪ	да	10	80	0	1.476	a=6.2323, b=6.2438, c=5.7903, α =90.06, β =89.99, γ =89.92	[26]

Дальний порядок в расположении атомов водорода есть только у льдов II, VIII, IX, XI, X, XIII, XIV, XV. Если не рассматривать лёд X, в котором протоны расположены посередине О–О связи, все льды состоят из слабо деформированных молекул воды H₂O, которые ориентированы в пространстве так, чтобы каждую водородную связь осуществлял один атом водорода («правило льда»). Это подразумевает, что каждый атом кислорода связан водородными связями с четырьмя другими. Длина водородной связи составляет обычно 2.7÷2.8Å.

Известные ранее структуры фаз высокого давления в системе водаводород приведены на рис. 4. Локализация молекул водорода изучалась только в sII фазе [13, 9]. Элементарная ячейка фазы sII состоит из 136 молекул воды, образующих 8 больших и 16 малых полостей. Внутри каждой из больших полостей размещены 2÷4 молекулы водорода, внутри каждой из малых – 0.7÷1, причём заселённость зависит от давления и температуры.

Закалкой до температуры жидкого азота можно сохранить водород при атмосферном давлении только в фазе C₁ [11] и, частично, в фазе sII. Термодесорбционные характеристики этих фаз приведены на рис. 5.





Рис. 4. Структуры sII, C₁ и C₂ фаз в системе H₂-H₂O. Структура sII фазы взята из [6] и [13], C₁ и C₂ фаз из [7]. Изображение структуры C₁ фазы взято из [27], где изучался гидрат гелия, имеющий такую же структуру. Молекулы воды в sII и C₂ фазах ориентированы неупорядоченно, в C₁ фазе – упорядочены, как и во льде II.



Рис. 5. Выделение водорода из sII и C₁ фаз при отогреве закалённых образцов от температуры жидкого азота. Максимальный состав sII фазы равен $D_2/D_2O\approx0.235\approx32/136$, что соответствует однократно занятым меньшим полостям и двукратно занятым большим. Образец C₁ фазы содержал ~20об.% льда VI. Если считать, что лёд VI не содержал водорода, то состав C₁ фазы должен быть H₂/H₂O~1/6.

2.1.3 Другие системы H₂O-газ

Клатратами называются соединения включения, в которых молекулагость находится в полости, образованной решёткой молекул-хозяев. Газовые гидраты и льды с большим содержанием газов (например, C₁ и C₂ фазы в системе вода-водород) являются клатратами. Гидраты галогенов и кислородсодержащих полярных органических молекул здесь не будут рассматриваться, т.к. в этом классе соединений взаимодействие молекулгостей с каркасом полостей не ван-дер-ваальсово.

В двухкомпонентных системах вода-газ ранее было известно четыре типа гидратов (не считая заполненных молекулами газа льдов Ih, Ic и II). Это были гидраты sI, sII, sH и sT, структуры которых приведены на рис. 6. Для водородных связей, образующих каркас полостей, справедливо всё, что было сказано о «правиле льда» и о длине водородной связи во льдах без растворенного водорода.





Большинство газов (CH₄, Kr, CO₂...) легко образуют гидраты при давлениях порядка нескольких десятков атмосфер, и лишь немногие (H₂, He и Ne) при давлениях около 1кбар. При достижении давления порядка 10кбар эти гидраты претерпевают каскад фазовых превращений. При ещё больших давлениях многие газовые гидраты распадаются на льды и затвердевшие газы. Последовательность фазовых превращений некоторых гидратов приведена на рис. 7. Обзор по фазовым диаграммам газовых гидратов см. в [30].



Рис. 7. Последовательность фазовых превращений газовых гидратов при повышении давления при комнатной температуре [28]. Цифры справа от квадратов – давления переходов в ГПа.

2.2 MgH₂

перспективный материал Дигидрид магния для водородной энергетики. У него есть несколько кристаллических модификаций. При нормальных условиях наиболее устойчива тетрагональная фаза α-MgH₂ с пространственной группой P4₂/mnm. Несмотря на большое массовое вес.%, водорода 7.7 применение содержание дигидрида магния В промышленности до сих пор крайне ограничено из-за его большой температуры разложения, медленной кинетики гидрирования и необратимого окисления при контакте с кислородом или парами воды. Первые два ограничивающих фактора вызваны сильной ионной связью водорода в этом соединении.

Под высоким давлением α -MgH₂ превращается в более плотные модификации – орторомбическую γ с пространственной группой Pbcn [31]; кубическую β с пространственной группой Pbc2₁ [33] (ранее идентифицированную как δ ' с пространственной группой Pbc2₁ [33] (ранее идентифицированную как δ ' с пространственной группой Pbca [32]) и орторомбическую HP2 с пространственной группой Pnma [33]. Тетрагональная фаза α -MgH₂ имеет структуру типа рутила с двумя формульными единицами на элементарную ячейку, а орторомбическая γ -MgH₂ имеет структуру типа PbO₂ с 4я формульными единицами на ячейку. Атомы в α и γ фазах имеют одинаковые ближайшие окружения: каждый атом магния окружён октаэдром из 6-и атомов водорода, и каждый атом водорода принадлежит трём таким октаэдрам (см. рис. 8).



Рис. 8. Кристаллические структуры α и γ модификаций MgH₂. Показаны октаэдры атомов водорода, окружающих атомы магния.

Фаза γ лишь на 1.6% плотнее, чем фаза α [31]. Остальные фазы значительно более плотные. Один из способов превратить α фазу в γ – размол в шаровых мельницах [34].

Рамановские спектры α -MgH₂ были изучены в [35] и [36] до 1600см⁻¹. В этих работах наблюдались три пика при 300, 950 и 1280см⁻¹, приписанные фононным модам B_{1g}, E_g и A_{1g} соответственно. Рамановский спектр γ фазы был измерен только in-situ в алмазных наковальнях в [33]. В спектре наблюдались два пика при 200 и 650см⁻¹. Теоретические расчёты фононных плотностей состояний и рамановских частот для α -MgH₂ были выполнены в работах [37] и [38]. Расчёт колебательных плотностей фононных состояний для α и γ фаз проводился в [34]. Расчёт плотности фононных состояний для α фазы проводился в [39]. Рамановские частоты для α фазы рассчитаны также в [40].

Аb-initio расчёт последовательности фазовых превращений MgH₂ при T=0K выполнен в [32]. Согласно этой работе, имеет место цепочка фазовых превращений $\alpha \xrightarrow{3.9\kappa 6ap} \gamma \xrightarrow{38.4\kappa 6ap} \beta \xrightarrow{67.3\kappa 6ap} \delta (= HP1) \xrightarrow{102.6\kappa 6ap} \varepsilon$ (Pnnm, тип AlAu₂, ранее никогда не наблюдалась). Ab-initio расчёт фононных плотностей состояний для α , β и γ фаз MgH₂ и ab-initio расчёт P-T фазовой диаграммы выполнен в [41]. Согласно этой работе, при T=0K в MgH₂ происходят превращения $\alpha \xrightarrow{10\kappa 6ap} \gamma \xrightarrow{67\kappa 6ap} \beta$, и тройная точка α - β - γ расположена при P=70кбар и T=700K.

Все известные фазы MgH₂ являются диэлектриками. Это означает, что вклада коллективизированных электронов в теплоёмкость у них нет, и эта теплоёмкость полностью определяется фононными плотностями состояний.



Рис. 9. Плотность фононных состояний $g(E) \alpha$ -MgH₂ [42].

В работе [42] был изучен спектр неупругого рассеяния нейтронов на α-MgH₂. Путём сшивки спектров, полученных при различных значениях энергии падающих нейтронов, вычитания многофононного вклада, замены низкоэнергетической части спектра на дебаевскую и нормировки разных колебательных зон на нужное число состояний была получена плотность фононных состояний α-MgH₂, показанная ни рис. 9.

С помощью формулы $C_V(V_0, T) = R \int_0^{E_{max}} (\frac{E}{kT})^2 n(n+1)g(E)dE$, где $n - \phi$ актор Бозе, была рассчитана теплоёмкость C_V как функция температуры для α -МgH₂. Эта теплоёмкость изображена красной линией на рис. 10.



Рис. 10. Теплоёмкости C_V (красная линия) и C_P (синяя линия) для α-MgH₂ [42]. Зелёная линия – поправка C_P(V₀, T) – C_V(V₀, T) = $\alpha^2 TV_0/\beta$, розовая линия – поправка C_P(P₀, T) – C_P(V₀, T) = $\frac{1-V_0/V(T)}{\beta} T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_{P,P}$. α и β – коэффициенты теплового расширения и сжимаемости.

Затем, с помощью поправок, из $C_V(T)$ была получена зависимость $C_P(T)$ при P = 1 атм, изображенная на рис. 10 синей линией. Рассчитанная таким образом зависимость $C_P(T)$ при температурах до 2000 К согласуется с точностью лучше 2.5% со значениями $C_P(T)$, прецизионно определенными ранее из эксперимента [43]. Полученную в работе [42] зависимость $C_P(T)$ можно, следовательно, использовать для построения термодинамического

потенциала Гиббса G(P₀,T) α-MgH₂ при температурах до 2000К и давлении одна атмосфера.

$2.3 \text{ PdD}_{1-x}H_x$

2.3.1 Система Pd-H

В системе Pd–H наблюдается распад на бедный водородом твердый раствор α–PdH_x и богатый водородом раствор β–PdH_x, который называют гидридом. На рис.11а,б приведены проекции фазовой диаграммы системы Pd–H на плоскость T–x. В настоящей работе речь будет идти только о β-фазе.



Рис.11а. Проекция фазовой диаграммы системы Pd–H на плоскость T–x [44]. Купол распада обозначен сплошной линией. В каждой точке под куполом распада имеем смесь α и β фаз. Параметры критической точки, в которой исчезает различие между этими двумя фазами, приведены на рисунке. При низких температурах правая граница купола распада x = 0.63.



Рис.11б. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы [45]. Серым показаны однофазные области. Фаза PdH_{0.8} lt представляет собой упорядоченный раствор водорода в палладии. Исследование колебательных свойств этой фазы проводилось в системе Pd–D [46], где были изучены дисперсионные фононные кривые PdD_{0.78}.

Максимальная растворимость водорода в α фазе быстро падает с температурой. В большинстве работ по β фазе изучалась двухфазная смесь α-PdH_x+β-PdH_{0.63}. Для того, чтобы получить стехиометрический PdH или PdD, необходимы высокие газовые давления.

2.3.2 Колебательные спектры PdH_x

Фундаментальная зона оптических колебаний PdH (рис.12, верхняя часть) состоит из острого пика при переданных нейтроном энергиях ~56мэВ и интенсивного высокоэнергетического плеча, которое простирается до 100мэВ. Для обозначения переданной нейтроном энергии в литературе используются Е и ω . В настоящей работе используются оба этих обозначения. Основываясь на измерениях дисперсионных кривых для монокристалла PdD_{0.63} [47], наблюдаемое распределение интенсивности в фундаментальной оптической зоне HPH спектра гидрида палладия было

объяснено тем, что пик при 56мэВ обусловлен поперечными модами со слабой дисперсией, а высокоэнергетическое плечо – продольной модой с сильной дисперсией.



Рис.12. Динамический структурный фактор S(Q, ω) для PdH при T=25К [48]. Кружки обозначают экспериментальные данные, полученные на нейтронном спектрометре TFXA, ISIS. Тонкими многофононный линиями показан расчетный вклад. Вверху спектр порошкового образца. Два нижних приведен спектра получены для образца с сильной текстурой (001)[100], у которого ось [100] текстуры была направлена параллельно ($\phi = 0^\circ$) и под углом $\phi = 45^{\circ}$ к переданному импульсу нейтронов. Образцы были синтезированы при давлении водорода 40кбар и температуре 300°С.

2.3.3 Дисперсионные кривые PdD_x

Детальная информация о силах взаимодействия металл–дейтерий и дейтерий–дейтерий в PdD_x была впервые получена в работе [47]. Оказалось, что акустические частоты в PdD_{0.63} на 20% ниже, чем в чистом Pd. Оптические моды в PdD_{0.63} обладают существенной дисперсией,

указывающей на сильное D–D взаимодействие. На рис.13 приведены дисперсионные фононные кривые PdD_{0.63}, полученные в работе [49] методом когерентного неупругого рассеяния нейтронов. Форма этих кривых может быть описана в рамках модели Борна–фон Кармана. Соответствующая плотность фононных состояний показана на рис.14.



Рис.13. Кривые дисперсии фононов в PdD_{0.63} [49]. Закрытые и пустые символы означают измерения при 150К и 78К. Сплошные кривые рассчитаны в модели Борна-фон Кармана для стехиометрического соединения с 12-ю силовыми константами, взятыми из [50]. Пунктирными линиями показаны дисперсионные кривые для чистого палладия.



Рис.14. Плотности фононных состояний для PdD и PdH, рассчитанные в модели Борна–фон Кармана с теми же силовыми константами, что и на предыдущем рисунке [47].

2.3.4 Колебательный спектр примеси Н в PdD_{0.63}H_x

Колебательная динамика лёгкой примеси замещения в матрице более тяжёлых атомов-хозяев исследовалась теоретически с давних пор [51, 52]. Задача об изменении плотности состояний кристалла при внедрении изотопической примеси (силовые константы для атомов-хозяев и атома примеси одинаковые), вообще говоря, не может быть решена точно. Известно, что при введении примеси замещения могут появляться два типа мод – локальные и резонансные. Локальные моды появляются только в случае достаточно лёгких атомов замещения и располагаются при больших энергиях – там, где плотность состояний невозмущённого кристалла равна нулю. Такие моды должны обладать нулевой дисперсией при бесконечно малой концентрации примеси. Резонансные моды могут возникать в области, где плотность состояний невозмущённого кристалла ненулевая. Такие моды обладают дисперсией, которая тем больше, чем больше плотность состояний при той энергии, где они возникают.

В некоторых модельных случаях – например, в случае любой из кубических решёток Браве [51] – положение локальной или резонансной моды удаётся определить без знания силовых констант, пользуясь только плотностью состояний g(ω) кристалла–хозяина (или, если кристалл состоит из разных атомов, обобщённой плотностью состояний G(ω) для замещаемого типа атомов). Ответом является интегральное уравнение

$$\int_{0}^{\max} \frac{g(\omega)d\omega}{\omega_{1}^{2} - \omega^{2}} = \frac{1}{\varepsilon \omega_{1}^{2}},$$
(1)

где $\varepsilon = (M-m)/M$; M – масса замещаемого атома; m – масса атома примеси. Это уравнение позволяет определить частоту трижды вырожденной локальной или резонансной моды ω_l . Здесь и далее используется нормировка $\int_{0}^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1$. Если мы интересуемся резонансными модами, т.е. $0 < \omega_l < \omega_{max}$, то интеграл понимается в смысле главного значения.

В нескольких работах (в частности, [53, 54, 55]) динамика колебаний лёгкой изотопической примеси замещения изучалась методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН).

Парциальные спектры НРН для низких концентраций водорода в дейтериде палладия были получены в работе [56] на образцах $PdD_{0.125}H_{0.005}$ и $PdD_{0.125}$ при 80К. При этой температуре образцы состояли из двух фаз – почти чистого Pd и β -фазы $PdD_{0.577}H_{0.023}$ или $PdD_{0.6}$. Полученные колебательные спектры показаны на рис.15. Эксперименты продемонстрировали наличие локальной моды колебаний H, сдвинутой за пределы зоны оптических колебаний D.



Рис.15. Слева: колебательный спектр PdD_{0.63}H_{0.025}(сплошная линия) и PdD_{0.63} (пунктир). Справа: вклад от Н в этот колебательный спектр. Взято из [56].

Положение 71мэВ локальной моды колебаний Н (рис.15, справа) оказалось в хорошем согласии с частотой, получаемой из уравнения (1). Других деталей спектров НРН для колебаний D или H получено не было, т.к. спектры были уширены из-за нестехиометрического состава образцов.

2.4 NiD

Система Ni-H – ближайший аналог системы Pd-H. Так же, как и палладий, никель образует гидрид со структурой типа NaCl, но для образования гидрида никеля необходимо давление водорода порядка 10кбар. Спектр неупругого рассеяния нейтронов на гидриде никеля приведён на рис. 16. Спектр получен на сильно текстурированном образце, но при выбранной ориентации образца в пределах экспериментальной погрешности не отличается от порошкового спектра.



Рис. 16. Спектр неупругого рассеяния нейтронов NiH, полученный на спектрометре IN1-BeF в ИЛЛ [57]. Образец представлял собой пластинки с текстурой (001)[100], ориентированные произвольным образом в плоскости, перпендикулярной к оси [100] текстуры. Переданный нейтроном импульс ориентирован под углом 45° к оси текстуры.

3. Экспериментальные методики

3.1 PVT установка и маностат

РVТ установка схематически изображена на рис. 17 и представляет собой камеру типа поршень-цилиндр. Камера имеет внутренний диаметр \sim 12мм. Нижний поршень, через который в камеру вводятся четыре контакта для измерения сопротивления манганинового датчика давления, сделан из бериллиевой бронзы и остается неподвижным в процессе измерения. Часть верхнего поршня с уплотнениями сделана из бериллиевой бронзы, остальная часть – из закалённой стали. Уплотнения на каждом поршне, состоящие из двух колец – из резины и из бериллиевой бронзы – позволяют камере держать водород при давлениях от 2 до 15кбар. Ход верхнего поршня \sim 10см, так что полезный объём камеры \sim 10см³.



Рис. 17. РVТ установка для измерения изменений объёма при фазовых превращениях в образцах, помещенных в газовую среду [58]: 1 – камера из бериллиевой бронзы с рубашкой для охлаждения; 2 – неподвижный нижний поршень с токовводами; 3 – манганиновый датчик давления; 4 – подвижный поршень; 5 –гидравлический пресс; 6 – микрометр; 7 – система предварительного сжатия газа до ~1кбар; 8 – омметр; 9 – ампула из бериллиевой бронзы, в которую помещается образец. Рисунок взят из [59]. Перемещение камеры относительно верхнего поршня измеряется микрометром с точностью 0.01мм, что соответствует точности определения изменений объёма 1мм³. Манганиновый датчик с исходным сопротивлением $R\sim100\Omega$ имеет чувствительность $\delta R/R/\delta P\approx 2.5\times 10^{-6} dap^{-1}$. Сопротивление датчика измеряется омметром по четырехконтактной схеме и обеспечивает относительную точность определения давления порядка 20бар. Абсолютная точность на верхнем пределе давления составляет около 500бар. Температура контролируется с точностью 0.5°C платиновым датчиком сопротивления, вставленным в отверстие, просверленное в верхней части камеры. Антифриз, циркулирующий в рубашке камеры, позволяет регулировать температуру образца в пределах от -23°C до +50°C. Дополнительная калибровка проводилась для компенсации зависимости сопротивления манганина от температуры, максимальная поправка составляет примерно -0.65кбар при -20°C по сравнению с комнатной температурой, где манганин имеет максимум сопротивления.

Перед началом измерений образец дважды дистиллированной воды замораживали и растирали в порошок в агатовой ступке, погруженной в жидкий азот. От 1.5 до 2.5 г полученного порошка льда засыпали в охлажденную жидким азотом ампулу из бронзы, ампулу быстро взвешивали камеры И помещали В канал высокого давления, предварительно охлажденной до -23°С. Канал запирали подвижным верхним поршнем и заполняли водородом через тонкий капилляр до давления 1кбар, используя систему предварительного сжатия газа, подаваемого из баллона. Затем, перемещая подвижный поршень с помощью гидравлического пресса, отсекали капилляр от рабочей зоны и повышали давление в камере до 2.5÷3кбар. При фиксированном положении поршня давление в камере переставало понижаться через 0.5÷1 час, что свидетельствовало 0 завершении образования клатратного гидрата sII и об отсутствии течи в камере. Измельчение образца было нужно для ускорения кинетики фазовых переходов, предварительное охлаждение – для того, чтобы при P = 2.5÷3кбар

образец, первоначально состоящий из фазы Ih, не расплавился до того, как эта фаза насытится водородом и перейдет в гидрат sII (см. диаграмму на рис. 1).

В дальнейшем давление повышалось до ~5кбар, и после выдержки в течение $0.5\div1$ ч происходил фазовый переход, изучавшийся в [10], где он ошибочно считался sII \rightarrow C₁ переходом. Затем в камере создавали нужные температуру и давление и начинали построение изохор или изотерм.

Изохоры строили путём измерения давления в системе при отогреве со скоростью 0.1÷0.25°С/мин. При построении изотерм поршень смещали на 0.1÷0.4мм и следили, как давление в камере меняется со временем. В отсутствие фазовых переходов давление менялось менее чем на 10бар за 2мин. Установившееся значение давления записывалось, и осуществлялся переход к следующей по объёму точке. При наличии фазового перехода давление измеряли каждые две минуты до тех пор, пока скорость его дрейфа не уменьшалась до 10бар/2мин, после чего переходили к следующей точке.

Описанную PVT установку можно было использовать также для закалки образцов до –100°С, продувая жидкий азот вместо антифриза через рубашку камеры. Таким способом был синтезирован и закален образец NiD.

Для синтеза образцов с последующей закалкой до температуры жидкого азота использовался маностат, схематически показанный на рис. 18. Конструктивно маностат похож на PVT установку. Внутренний диаметр маностата 8мм, масса загружаемого образца H₂O или D₂O около 200мг. Давление водорода оценивается с точностью ±0.5кбар по давлению масла в прессе.

Работа с маностатом аналогична работе с РVТ установкой, за исключением процедуры закалки. После синтеза образца при требуемых условиях закручивается винт 10, маностат извлекают из пресса и погружают в жидкий азот. Через 3 минуты, когда азот перестаёт кипеть, маностат достают из азота, помещают обратно в пресс и, подобрав усилие пресса, освобождают и частично выкручивают винт 10. Чтобы не отогреть образец,

маностат держат в прессе не больше минуты, после чего вновь погружают обратно в жидкий азот. В идеале, за несколько таких итераций винт 10 удаётся почти полностью открутить, поршень 8 попадает в верхнее положение, и водород выходит через отверстие 7. Когда давление в камере снижается до атмосферного, винт 10 и поршень 8 вынимают из маностата, и ампулу с образцом вытряхивают в жидкий азот.



Рис. 18. Образец 1 помещается в рабочий объём 2 внутри цилиндрического сосуда 3. Электровводы 4 в данной работе не использовались. Неподвижный нижний поршень 5 поддерживается винтом 6. Газ напускается через входное отверстие 7, когда подвижный поршень 8 находится в верхней позиции. Дальнейшее сжатие газа происходит за счёт движения вниз поршня 8 под действием усилия, создаваемого гидравлическим прессом и приложенного к стальному штоку 9. Винт 10 позволяет сохранять достигнутое давление, удерживая поршень 8 в нижней позиции. Рисунок взят из работы [60].

3.2 Камеры высокого давления типа «тороид» и «чечевица»

Образцы γ-MgH₂ для исследования рамановского рассеяния и HPH синтезировали в квазигидростатических камерах высокого давления типа «тороид» [61]. Схема установки приведена на рис. 19.



Рис. 19. Аппарат высокого давления типа «тороид» для синтеза образцов с последующей закалкой (при изготовлении образцов γ-MgH₂ для исследования рамановского рассеяния и HPH охлаждение жидким азотом не использовалось). 1 – опорные плиты пресса; 2 – текстолитовый теплоизолятор; 3 – электроввод (два медных диска с перемычкой); 4 – стальная подкладная плита; 5 – корпус ванны для заливки жидкого азота; 6 – твердосплавная подкладная плита; 7 – камера высокого давления; 8 – термопарные провода в полихлорвиниловой изоляции; 9 – катлинитовый контейнер с ячейкой высокого давления.

Внешний диаметр катлинитового контейнера – 43мм, диаметр пояска – 23мм, диаметр отверстия под ячейку с образцом – 9.5мм. Максимальное давление 75кбар. Схема ячейки приведена на рис. 20.



Рис. 20. Ячейка для камер типа «тороид», использовавшаяся для синтеза образцов γ-MgH₂. Нагреватель типа «беличье колесо» сделан из 14-и нихромовых скоб, окружающих ампулу с образцом. Температура контролируется хромель-алюмелевой термопарой (не показана) с точностью ±10°C. Нагреватель, термопара и медная ампула электрически изолированы друг от друга прокладками из слюды.

Исходный порошок дигидрида магния был приобретён в фирме Aldrich и, по результатам рентгеновской дифракции, содержал 86 вес.% α -MgH₂, 12 вес.% Mg(OH)₂ и 2 вес.% Mg. Образцы γ -MgH₂ для исследований методами рамановской спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов синтезировали из этого порошка порциями по ~200мг. Порошок засыпа́ли в медную ампулу диаметром 9мм и высотой 7мм, накрывали медным диском и герметично запечатывали свинцовой пробкой. Все операции проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона с содержанием кислорода и паров воды менее 0.1ppm. Затем запечатанную ампулу извлекали из бокса, помещали в камеру высокого давления, выдерживали при давлении 56(3) кбар и тепературе 470(10)°C в течение 90мин, охлаждали вместе с камерой до комнатной температуры, снижали давление до атмосферного, извлекали ампулу из

камеры и погружали в жидкий азот. Для предотвращения контакта образца с воздухом его извлекали из ампулы в жидком азоте, а затем в герметичной емкости переносили в аргоновый бокс для подготовки к последующим измерениям.

Чтобы определить области устойчивости α , γ и β модификаций MgH₂ на фазовой P-T диаграмме при давлениях от 6 до 95 кбар и температурах от комнатной до 1000°С, образцы, синтезированные при высоком давлении, закаливали до температуры жидкого азота и затем изучали их фазовый состав методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и 85 К. Для получения образцов при давлениях от 75 до 95 кбар использовались камеры типа «тороид» с внешним диаметром катлинитового контейнера 37мм, диаметром пояска 20мм и диаметром отверстия под ячейку с образцом 8мм. При давлениях от 10 до 20кбар образцы получали в камерах высокого давления типа «чечевица» [61] (диаметр катлинитового контейнера 40мм, диаметр отверстия под ячейку 9.5мм). В случае синтеза образцов при температурах выше 500°С использовался графитовый нагреватель (см. рис. 21), а для синтеза при температурах выше 700°С ампулы изготавливалась из MgO, а не из меди, чтобы предотвратить реакцию между медью и дигидридом магния.



Рис. 21. Ячейка с графитовым нагревателем.

Три образца PdD_{1-x}H_x весом около 2г каждый были набраны порциями по 0.5г, полученными из порошка палладия (чистота 99.98%) гидрированием в атмосфере газовых смесей дейтерий/водород при P=50кбар и T=325°C в

течение 24ч. Газовые смеси были получены термическим разложением смесей AlD₃/AlH₃, взятых в необходимых пропорциях и использовавшихся в качестве внутреннего источника дейтерия и водорода в ячейке высокого давления. Метод гидрирования изложен более подробно в [62]. После окончания гидрирования образцы закаливали до –140°С для предотвращения их распада на палладий и газ при снижении давления. Полученные образцы хранились и транспортировались в жидком азоте.

3.3 Термодесорбция

Схема вакуумной установки для термодесорбции водорода из образцов приведена на рис. 22. Принцип работы заключается в следующем. Сначала образец массой 1÷10мг помещается на дно кварцевой ампулы, частично погруженной в жидкий азот. Ампула подключается к вакуумной системе через фланец, все вентили открываются и в течение 3÷5мин производится откачка остаточных газов форвакуумным насосом, пока давление в системе не упадет ниже 2×10⁻³ Торр. Затем перекрывается кран, разделяющий плечи дифференциальных манометров, и начинается отогрев со скоростью ~20°С/мин. Зная массу образца и откалибровав систему с помощью термического разложения гидрида с известным составом (мы использовали AlD₃), можно определить содержание водорода в образце по давлению выделившегося газа.



Рис. 22. 1 – образец в кварцевой ампуле, 2 – азотный дьюар или печка с термопарой, ^{††} – фланец, 3 – балластный объём ~40см³, ⁺№ – вакуумный вентиль, ⁻Ф⁻ – дифференциальный мембранный манометр, [†]Ф⁻ – вакуумметр Пирани, [†]Ф⁻ – форвакуумный насос.

В системе используются два манометра со шкалами 20 и 100мм. Hg, что достаточно для измерения состава образцов, содержащих 0÷0.5мг водорода, с чувствительностью 0.3мкг. В случае, если наряду с водородом из образца может выделяться другой газ (например, водяной пар из гидратов), содержание водорода можно определить, охладив кварцевую ампулу жидким азотом, что приводит к вымораживанию в измерительной системе всех газов, кроме водорода.

3.4 Рентгеновская дифракция

Для фазового и структурного анализа образцов, полученных закалкой под высоким давлением, используется порошковый дифрактометр Siemens D-500 геометрии Брэгга-Брентано θ -2 θ с криостатом и монохроматором дифрагировавшего пучка. Заливной криостат проточного типа с образцом в парах азота позволяет проводить измерения при температурах 80÷270К с поддержанием температуры с точностью 2К. Держатель образца выполнен из монокристалла кремния лункой диаметром 7мм образец. С ПОД Отличительной особенностью системы является возможность загрузки образца в криостат практически без отогрева образца выше температуры жидкого азота. Используется излучение CuKα (λ=1.5406Å); доступные волновые вектора рассеяния $Q < 7.4 \text{\AA}^{-1}$, разрешение достаточно хорошее.

Для рентгеновского исследования образцов, которые окисляются на воздухе, но могут храниться при комнатной температуре (например, MgH₂), их помещали на держатель под майларовую плёнку в перчаточном боксе с атмосферой аргона. На держатель вокруг образца наносили кольцо вакуумной смазки, и на смазку приклеивали майлар, изолирующий образец от воздуха.

Для профильного (ритвельдовского) анализа дифрактограмм использовалась программа POWDERCELL.

Для определения температурной зависимости коэффициента теплового расширения γ-MgH₂ было проведено его рентен-дифракционное
исследование с использованием монохроматического синхротронного излучения с длиной волны 0.10798Å на пучке 11-ID-C в Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, США. Измерения проводились в режиме ступенчатого нагрева от от 11 до 300К с шагом 10К. Дифрактограммы записывались на 2D детектор Perkin-Elmer. Ритвельдовский анализ проводился с помощью программ GSAS и EXPGUI [63, 64].

3.5 Нейтронные дифрактометры ДИСК (НИЦ «Курчатовский институт») и IN3 (Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль)

В данной работе дифракция нейтронов изучалась на образцах системы тяжёлая вода-дейтерий.

Нейтронный дифрактометр ДИСК установлен на стационарном реакторе ИР-8 в РНЦ «Курчатовский Институт», Москва. Дифрактометр снабжён заливным азотным криостатом шахтного типа, что позволяет загружать образцы без отогрева. Ванадиевая кассета с образцом прикручивается к «холодному пальцу», частично погруженному в жидкий азот, а сам образец находится в парах азота. Длина волны нейтронов 1.668Å. Доступные волновые вектора рассеяния Q<7.3Å⁻¹. Разрешение среднее. Дифрактограмма одновременно записывается при всех углах рассеяния.

Установка IN3, размещённая на пучке тепловых нейтронов H24 реактора HFR Лауэ-Ланжевена, представляет В Институте собой трёхосный спектрометр неупругого рассеяния, см. рис. 23. Его можно использовать в качестве дифрактометра, убрав анализатор. Положение монохроматора и столика с образцом было фиксировано, менялся угол рассеяния. Длина волны нейтронов составляла 2.662Å. Измерения при положительном угле рассеяния на образце (фокусирующая сторона) давали диапазон доступных волновых векторов рассеяния $Q = 0 \div 3.6 \text{\AA}^{-1}$ при хорошем угловом разрешении, а измерения при отрицательном угле рассеяния (дефокусирующая сторона) давали больший диапазон $Q = 0 \div 4.6 \text{\AA}^{-1}$ при среднем разрешении. Образец во время измерений находился в вакууме при Т=14К в гелиевом криостате

замкнутого цикла Displex с шахтной загрузкой. Каждая точка на полученных дифрактограммах была нормирована на монитор падающих на образец нейтронов.



Рис. 23. Трёхосный спектрометр неупругого рассеяния нейтронов IN3. В проводившемся эксперименте анализатор энергии был убран, и нейтроны проходили блок анализатора насквозь. Угол рассеяния на анализаторе был равен 0°.

3.6 Рамановская спектроскопия

Рамановские исследования проводились на порошковых образцах α и γ фаз дигидрида магния. Чтобы избежать контакта образцов с воздухом во время измерений, их помещали в герметично закрытую стеклянную ячейку, и эта операция проводилась в перчаточном боксе, заполненном высокочистым аргоном.

Образцы облучались 488нм линией Ar+ лазера мощностью 10мВт. Измерения проводились при комнатной температуре. Использовалась геометрия обратного рассеяния. Лазерный пучок фокусировался в пятно размером около 2мкм, а образцы состояли из частиц с характерным размером 10мкм. Это позволяло выбирать для исследования отдельные частицы образца.

Спектры записывались с помощью спектрометра Dilor XY-500, оснащённого микро-рамановской установкой и ССD-детектором с Пельтьеохлаждением. Измерения проводились в нескольких спектральных диапазонах, и полученные спектры склеивались с помощью стандартных процедур.

3.7 Спектрометры неупругого рассеяния нейтронов IN1-BeF (Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль) и SEQUOIA (SNS, Oak ridge)

IN1-BeF – спектрометр неупругого рассеяния нейтронов обратной геометрии, установленный на пучке горячих нейтронов H8 на реакторе HFR в Институте Лауэ-Ланжевена, Гренобль. Его схема показана на рис. 24.



Рис. 24. Схематическое изображение спектрометра неупругого рассеяния нейтронов IN1-BeF.

На спектрометре IN1-ВеF мы исследовали образцы PdD_{1-x}H_x и NiD. Энергия E_i падающих на образец нейтронов варьировалась от 20 до 500 мэВ монохроматором Cu(220) с вертикальной и горизонтальной фокусировкой. Энергия рассеянных на образце нейтронов анализировалась с помощью охлаждённого до температуры жидкого азота бериллиевого фильтра, который пропускал только нейтроны с энергией меньше 5мэB. Средняя энергия нейтронов, прошедших через фильтр, была равна E_f =3.5мэВ, и энергия, переданная от нейтрона образцу, определялась как разность E_i и E_f . Угол рассеяния нейтронов на образце был выбран равным 90°. Образцы во время измерений имели температуру 11К и находились в вакууме в гелиевом криостате замкнутого цикла Displex с шахтной загрузкой. Фон от держателя образца и криостата был измерен отдельно и вычтен из экспериментальных спектров. Спектры HPH были нормированы на массу образца и монитор нейтронов.

SEQUOIA – времяпролётный спектрометр неупругого рассеяния нейтронов прямой геометрии, установленный на пучке нейтронов BL17 Spallation Neutron Source в Oak Ridge National Laboratory, США [65]. Энергия падающих нейтронов изменяется в пределах 10-2000мэВ. В данной работе на этом спектрометре исследовался образец γ-MgH₂.

Для получения наилучшего разрешения $\delta E/E_i \approx 1\%$ при всех переданных энергиях, спектр НРН измерялся при пяти разных энергиях падающих нейтронов E_i =45, 115, 220, 350 и 750 мэВ, выбираемых Ферми-прерывателем, вращающимся на частоте 420Гц для E_i =45мэВ и 600Гц для остальных энергий. Регистрировались нейтроны, рассеянные в диапазоне углов $-30^\circ \div$ $+60^\circ$ в горизонтальной плоскости и $\pm 18^\circ$ в вертикальной плоскости. Собранные данные переводились из времяпролётных и инструментальных единиц в динамический структурный фактор S(Q, E). Фон от держателя измерялся при таких же условиях и был вычтен из спектра образца.

4. Результаты и обсуждение

4.1 Система H₂O-H₂

4.1.1 Структурные данные

На рис. 25 в центре показана типичная дифрактограмма одного из образцов в системе H_2O-H_2 , полученных закалкой в маностате после насыщения льда водородом при P=5кбар и T= -20°C. Ранее известные фазы в системе вода-водород не могут давать такую дифракционную картину. Для сравнения, на рис. 25 показаны дифрактограммы полученных нами образцов водородного гидрата sII (слева) и смеси гидрата C1 и льда VI (справа). Таким образом, в системе вода-водород открыта новая фаза, которую мы назвали C_0 .



Рис. 25. Рентгенограммы образцов в системе H_2O-H_2 , полученных методом закалки. T=80K, излучение CuK α . Слева: sII фаза. В центре: C_0 фаза. Чёрная кривая — эксперимент, розовая — разность эксперимента и расчёта для предложенной ниже структурной модели. Справа — образец, содержащий 60об.% C_1 фазы и 40об.% льда VI [11]. На дифрактограммах видны также линии от небольшого количества льда Ih, сконденсировавшегося на подложку в процессе загрузки образцов в рентгеновский криостат.

Все линии на дифрактограмме C₀ фазы могут быть проиндицированы в гексагональной ячейке с параметрами a=6.33Å c=6.20Å (индицирование сделано с помощью программы McMaille). Линии (00 ℓ) при ℓ =1, 2 и 4 отсутствуют, что предполагает условие ℓ =3п наличия отражения. Ни одна

известная фаза льда высокого давления (см. табл. 1) или газового гидрата (рис. 6) не может давать такую дифракционную картину.

Условие $\ell=3n$ наличия отражения может быть выполнено в нескольких пространственных группах, изображённых на рис. 26. При дальнейшем анализе структурных данных мы считали, что для C₀ фазы, как и для всех известных льдов высокого давления (за исключением льда X) и газовых гидратов, выполняются правила льда. Для краткости, мы будем далее упоминать только группы с правым направлением винтовой оси, поскольку дифрактограммы кристаллов с правыми и левыми осями не различаются, а структурные элементы C₀ фазы – молекулы воды и водорода – не обладают хиральностью.



Рис. 26. Пространственные группы, в которых есть условие отражения *l*=3n. Стрелками обозначены переходы к супергруппам. Зелёным и жёлтым показаны группы, в которых удалось добиться удовлетворительных результатов описания экспериментальных дифрактограмм, красным – группы, в которых это невозможно.

В тех пространственных группах, где удалось добиться удовлетворительного описания экспериментальных интенсивностей (поиск решений осуществлялся с помощью программы Jana2006 [66]), основным структурным мотивом C_0 фазы являются одинаковые спиральные каналы вокруг винтовой оси, составленные из деформированных пятиугольников, в вершинах которых находятся молекулы воды. Каждая молекула имеет тетраэдрическую координацию с расстоянием до ближайших молекул около 2.8Å, что хорошо согласуется с известными ранее кристаллохимическими

данными для льдов и гидратов. Кроме того, оказывается, что для хорошего согласия интенсивностей необходимо иметь ощутимую (~20% от всей остальной) рассеивающую электронную плотность в канале.

Внутри канала есть позиции для размещения молекул воды. В группах, выделенных жёлтым цветом на рис. 26, расстояние между такими позициями равно 1.5Å, что слишком мало для расстояния между ближайшими молекулами воды. В частности, по этой причине была отброшена группа P6₁22, несмотря на её высокосимметричный мотив с небольшим числом параметров, дающий удовлетворительное согласие с экспериментом. Две оставшиеся группы P3₁ и P3₁12 дают одинаковое качество описания интенсивностей, и P3₁12 была выбрана как более симметричная. В этой пространственной группе координаты атомов кислорода, дающие наилучшие результаты, приведены на рис. 27. Самые короткие расстояния О-О равны примерно 2.5Å – это расстояния между позициями О3.

XYZwO1 3b0.7802X1/61O2 3a0.2402X2/31O3 3b0.0742X1/60.5



Рис. 27. Координаты позиций атомов кислорода C_0 фазы и вид на получающийся канал перпендикулярно оси Z и вдоль неё. Согласие с экспериментом этой структурной модели видно из разностного спектра на рис. 25 (розовая линия на центральном рисунке).

Заметим, что X(O1)+X(O2)≈Y(O1)+Y(O2)≈1. Если забыть про позицию O3 внутри канала, то позиции O1 и O2 можно рассматривать как одну позицию в рамках супергруппы P6₁22.

Молекулы водорода в структуре C₀ должны находиться внутри канала, т.е., должны занимать практически те же позиции, что и O3.

Описанная структура соответствует плотности 1.07г/см³ при P=0 и T=80К. Для проверки плотности C₀ фазы, ее образцы, полученные в системах H₂O-H₂ и D₂O-D₂, погружались в жидкий кислород с плотностью 1.14г/см³. Образцы H₂O-H₂ плавали, а D₂O-D₂ тонули, из чего можно заключить, что для C₀ фазы в системе H₂O-H₂ значение плотности лежит в пределах 1.03г/см³ < $\rho_{3ксn}$ < 1.14г/см³ в согласии с предложенной структурной моделью.

Следует заметить, что наполовину занятые позиции для атомов кислорода ранее не наблюдались ни для каких фаз льда или гидратов. Объяснения частичной занятости позиций пока нет. Существует также возможность того, что наблюдаемая электронная плотность в канале обусловлена не молекулами воды, а молекулами азота, которые проникли в канал, пока образцы хранились в жидком азоте.

Мы изучили также эволюцию структуры C₀ фазы в процессе её отогрева от температуры жидкого азота при атмосферном давлении. На рис. 28 приведены дифрактограммы C₀ фазы, измеренные при различных температурах.



Рис. 28. Эволюция дифрактограмм C₀ фазы в процессе её отогрева от температуры жидкого азота при атмосферном давлении.

Параметры C₀ фазы, полученные методом Ритвельда с помощью программы PowderCell, изменялись с ростом температуры следующим образом:

Т, К	a, Å	c, Å	w(O3)
85	6.350	6.201	0.524
100	6.350	6.145	0.436
120	6.350	6.116	0.300
130	6.351	6.086	0.145

Видно, что уход молекул из каналов сопровождался сжатием по оси с. При температуре 140°С С₀ фаза целиком превращалась в кубический лёд Іс.

Для изучения полной структуры C_0 фазы методом дифракции нейтронов были синтезированы образцы в системе D_2O-D_2 . Рассеивающая способность нейтронов атомами кислорода и дейтерия примерно одинакова, в то время как в рентгеновской дифракции водород или его изотопы невидимы на фоне кислорода. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 29.



Рис. 29. Сравнение дифрактограмм C₀ фазы, полученных на разных приборах. Во всех нейтронных экспериментах использовались алюминиевые держатели образца.

Наиболее информативная нейтронограмма снята на дефокусирующей стороне IN3. На рис. 30 показаны результаты ритвельдовского уточнения модели полной структуры С₀ фазы, предложенной на основе правила льда.



Рис. 30. Слева — нейтронограмма C_0 фазы в системе D_2O-D_2 , полученная на дефокусирующей стороне установки IN3 в ILL при T = 10К (зелёная линия) и разность между этой нейтронограммой и ее аппроксимацией по методу Ритвельда (синяя линия). Справа — предлагаемая модель полной структуры C_0 фазы.

Ниже приведены координаты атомов, полученные в результате ритвельдовского уточнения структуры С₀ фазы:

Простр. группа Р3₁12, а=6.33Å, с=6.21Å

		Х	Y	Ζ	W
01	3a	0.241	-X	1/3	1
O2	3b	0.765	-X	5/6	1
03	3a	0.896	-X	1/3	0.3O+D
D1	6c	0.237	0.660	0.453	1/2
D2	6c	0.763	0.340	0.953	1/2
D12	6c	0.628	0.683	0.044	1/2
D21	<u>6c</u>	0.372	0.317	0.544	1/2
D3	6c	0.907	0.907	0.556	0.3

Существование C_0 фазы было позднее подтверждено в работе [67] методом рентгеновской дифракции in situ. Параметры C_0 фазы при 7.3кбар и 172К составили а=6.24Å, c=6.18Å. Рентгенограмма, приведенная в статье [67], хорошо согласуется со структурной моделью, представленной на рис. 27, если уменьшить заселённость позиций ОЗ ещё в два раза. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что значительная доля наблюдавшейся нами рассеивающей электронной плотности в канале обусловлена не молекулами H_2O .

4.1.2 Термодесорбция

Термодесорбционные характеристики фаз в системе H₂O-H₂ приведены на рис. 31.



Рис. 31. Термодесорбционные характеристики разных фаз в системе H₂-H₂O, полученных методом закалки. Скорость нагрева 25°C/мин. Данные для C₁ фазы взяты из работы [11] для образца, содержавшего ~20об.% льда VI.

Надежно определить состав H_2/H_2O фазы C_0 методом термодесорбции не удалось, поскольку выделение газа из образцов начиналось при температуре жидкого азота. То же наблюдалось для sII фазы (рис. 31, слева). Если считать, что весь выделявшийся газ был водородом, то для C_0 фазы можно получить оценку снизу $H_2/H_2O > 0.12$. По-видимому, часть водорода в C_0 фазе не сохраняется при сбросе давления, как и в фазах sII и C_2 .

4.1.3 Волюмометрические данные

Фазовая диаграмма, изображенная на рис. 3, является ошибочной, т.к. не содержит области стабильности C_0 фазы. Фазовый переход, исследованный методом волюметрии в [10], на самом деле является не sII \leftrightarrow C₁, а sII \leftrightarrow C₀ переходом. Вызывает недоумение, каким образом авторы добились точного согласия измеренного объёмного эффекта перехода со своими неверными представлениями о фазах, между которыми переход происходит.

Для определения области фазовой диаграммы, где стабильна C_0 фаза (а не C_1 , как считалось ранее), были проделаны волюметрические измерения с помощью PVT установки, описанной в разделе 3.1.

Изохоры, измеренные в режиме повышения температуры, изображены на рис.32 синими линиями. Интервалы фазовых переходов на этих изохорах хорошо согласуются с положением линии плавления гидратов водорода, построенной ранее методом ДТА при давлениях до 8кбар [8] и методом оптической микроскопии при более высоких давлениях [7].



Рис.32. РТ фазовая диаграмма системы вода-водород при избытке водорода (коричневые линии). Синие линии – изохоры, по которым проверялась точность определения линии плавления гидратов водорода, построенной в работах [7, 8]. Символы обозначают прямой и обратный переходы между фазами C₀ и C₁. Давления этих переходов определены из изотерм.

Линия переходов между гидратами C₀ и C₁ была обнаружена и построена при изучении изотерм, измерявшихся в режимах уменьшения и увеличения объема системы H₂O-H₂. Две типичные изотермы изображены на рис. 33.



Рис. 33. Изотермы при нагрузке и разгрузке в системе H₂O-H₂ при T=+18°C. Красными стрелками показан способ определения скачков объёма.

За давление фазового перехода $C_0 \rightarrow C_1$ принималось минимальное давление в камере после начала перехода (символы \triangleleft на рис. 32). Давлением перехода $C_1 \rightarrow C_0$ считалось максимальное давление после начала перехода (символы \blacktriangleright на рис. 32). Линия фазового равновесия $C_0 \leftrightarrow C_1$ обязана лежать между символами \blacktriangleright и \triangleleft . В пределах экспериментальной точности эта линия вертикальна, проходит при давлении 7.7±0.3кбар и упирается в линию плавления в четверной точке «газ+жидкость+ C_0+C_1 » при P=7.7кбар и T=+24°C.

На рис. 33 показано, как определялись скачки объёма при переходах $C_0 \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow C_0$. В расчёте на 1 грамм H_2O эти скачки не имеют статистически значимой зависимости от температуры, слабо зависят от давления и могут быть описаны формулой

 $\Delta V_{C0\to C1}$ [cm³/r H₂O]= -0.0491±0.0019-(0.0080±0.0023)(P[K6ap]-7.7).

Отрицательный наклон $d\Delta V_{C0\to C1}/dP$ означает, что состав H_2/H_2O у C_0 фазы больше, чем у C_1 . Разницу составов можно оценить, если предположить, что у C_0 и C_1 фаз одинаковые dV/dP в расчете на 1 моль H_2O . Другими словами, разность этих dV/dP должна быть пренебрежимо мала по сравнению с dV_{H2}/dP газа, который выделяется из 1 моля H_2O при фазовом переходе. Вычислив для водорода $dV_{H2}/dP = -0.668 \text{ см}^3/\text{кбар/моль } H_2$ при P=8кбар и $T=0^\circ$ C из уравнения состояния, приведённого в [68], получим $\Delta(H_2/H_2O)_{C0\to C1} = -(d\Delta V_{C0\to C1}/dP)/(dV_{H2}/dP) = -0.20\pm0.05[$ моль $H_2/$ моль H_2O].

Заметим, что никаких данных о плотностях твёрдых фаз не использовалось. Такого рода вычисления стали возможны только благодаря большому гистерезису фазового перехода и высокой точности определения объёмов. Ранее такой метод определения разницы составов фаз нигде не описывался.

Используя структурные данные, полученные in situ для C₀ и C₁ фаз при P=7.3кбар и T= -100°C в работе [67], можно рассчитать молярные объёмы этих фаз при тех же условиях: $V_{C0}=20.91[cm^3/monb H_2O]/(1+0.5w(O3))$ и $V_{C1}=15.15[cm^3/monb H_2O]$. Подставив эти значения V_{C0} и V_{C1} в уравнение $V_{C0}+V_{H2}*\Delta(H_2/H_2O)_{C0\to C1}+(\Delta V_{C0\to C1})_{scen}=V_{C1}$ и взяв $V_{H2}=14.8cm^3/monb H_2$ из [68], мы свяжем между собой значения w(O3) и $\Delta(H_2/H_2O)_{C0\to C1}$. Оказывается, что полученной выше экспериментальной оценке $\Delta(H_2/H_2O)_{C0\to C1}=-0.20[monb H_2/monb H_2O]$ соответствует w(O3)=0.2. При w(O3)=0 имеем $\Delta(H_2/H_2O)_{C0\to C1}=$ = $-0.33[monb H_2/monb H_2O]$, что недопустимо много. С учётом всего вышесказанного, оценка $(H_2/H_2O)_{C1}=1/6$ для состава C1 фазы, полученная в работе [7], дает нам $(H_2/H_2O)_{C0}=0.37\pm0.05$ на правой границе области стабильности C₀ фазы. Занятость каналов в C₀ фазе в описанной ситуации составляет ~100%, из них w(O3) ≈ 20% позиций занимают молекулы воды и $(2+w(O3))*(H_2/H_2O)_{C0}\approx 80\%$ позиций заняты молекулами водорода.

4.2 α-МgH₂ и γ-МgH₂

4.2.1 Рамановское рассеяние

Спектры рамановского рассеяния α - и γ -фаз дигидрида магния были изучены при комнатной температуре на образцах с составами, соответственно, 86 вес.% α -MgH₂ + 12 вес.% Mg(OH)₂ + 2 вес.% Mg (порошок, приобретенный у фирмы Aldrich) и 80 вес.% γ -MgH₂+ 14 вес.% α -MgH₂ + 5 вес.% MgO (образец, полученный из исходного порошка выдержкой при давлении 56(3) кбар и тепературе 470(10)°C в течение 90мин). Полученные спектры показаны синими линиями на рис. 34.

В спектре α -MgH₂, изучавшемся ранее при частотах до 1600см⁻¹ [35, 36], нами дополнительно обнаружена широкая полоса колебаний в диапазоне 1470–1790 см⁻¹. В спектре γ -MgH₂ ранее удалось выделить только два пика при 200 и 650см⁻¹ [33] (спектр был сильно зашумлен, так как измерения проводились при высоких давлениях в алмазных наковальнях).

Выполненный нами стандартный фактор-групповой анализ показал, что α-MgH₂ имеет следующие фононные моды в центре зоны Бриллюэна:

 $(A_{2u}+E_u)_{acoustic}+(A_{2u}+3E_u)_{IR}+(A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g)_{Raman}+(A_{2g}+2B_{1u})_{silent}.$

Фононные моды E_u и E_g дважды вырождены.

Аналогичный анализ для ү-MgH₂ дал следующие фононные моды:

 $(B_{1u}+B_{2u}+B_{3u})_{acoustic}+(4B_{1u}+3B_{2u}+4B_{3u})_{IR}+(4A_g+5B_{1g}+4B_{2g}+5B_{3g})_{Raman}+(4A_u)_{silent}.$

Все оптические моды невырождены в случае γ фазы. Из-за присутствия центра инверсии как в α-, так и в γ-фазе, ни одна фононная мода в них не может обладать одновременно рамановской и ИК активностями.

Колебательные свойства фаз α-MgH₂ и γ-MgH₂ были рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности с псевдопотенциалами в CASTEP форме плоских волн с помощью программы [69, 70]. Использовались псевдопотенциалы оптимизированного, сохраняющего нормировку типа с энергией отсечения для плоских волн 990 эВ. Расчёты проводились в приближении РВЕ для обмена и корреляций. Интегрирование



Рис. 34. Рамановские спектры α -MgH₂ (вверху) и γ -MgH₂(внизу). Экспериментальные спектры синие, рассчитанные – красные. Из экспериментального спектра γ -MgH₂ был вычтен сильный и возрастающий с частотой люминесцентный фон. Экспериментальный спектр α -MgH₂ приведён без изменений. Расчётный спектр γ -MgH₂ перевёрнут.

по зоне Бриллюэна производилось с помощью сетки Монкхорста-Пака размером $4 \times 4 \times 3$ для α -MgH₂ и $4 \times 4 \times 3$ для γ -MgH₂, что давало сходимости всех мод с точностью лучше, чем 3см⁻¹. Теория возмущений функционала

плотности использовалась для вычисления динамических матриц [69]. Рамановские интенсивности вычислялись с использованием описанного в [71] метода.

Результаты вычислений показаны на рис. 34. Чтобы отличать разные фононные моды с одинаковой симметрией, мы снабдили их числовыми префиксами в порядке возрастания расчётного рамановского сдвига.

Основные особенности экспериментального рамановского спектра α -MgH₂ (синяя кривая в верхней части рис. 34) такие же, как и в работе [36]: узкий пик на 310см⁻¹, широкие пики на 945 и 1270см⁻¹, при этом пик на 1270см⁻¹ имеет протяжённое плечо со стороны низких энергий. Происхождение такого уширения неясно. В дополнение к этим, уже известным особенностям, в спектре имеется широкая полоса в области 1470÷1790см⁻¹ с интегральной интенсивностью того же порядка, что и у других пиков. Наши первопринципные расчёты предсказывают наличие в этой области частот фононной моды B_{2g} , сравнимой по интенсивности с остальными модами. На этих основаниях мы приписываем полосу колебаний в диапазоне 1470÷1790см⁻¹ фононной моде B_{2g} .

Рамановский спектр γ -MgH₂ (синяя кривая в нижней части рис. 34) состоит из двух интенсивных узких пиков при 186 и 660см⁻¹, которые ранее видели в работе [33]; трех слабых пиков при 509, 313 и 706см⁻¹ (пики перечислены в порядке уменьшения интенсивности) и трёх широких полос в областях 890÷980см⁻¹, 1010÷1220 см⁻¹ и 1240÷1430см⁻¹. Согласно нашим расчётам, несколько фононных мод должны наблюдаться в окрестности пика 186см⁻¹, причём наиболее интенсивная из них – мода 1Ag. В окрестности пиков 660 и 706см⁻¹ в расчётах есть две моды, 2Ag и 3B_{1g}, причём первая гораздо более интенсивная. Это позволяет нам идентифицировать пики именно таким образом. Пик на 509см⁻¹ можно приписать 3B_{3g} фононной моде, поскольку только она есть поблизости.

В окрестности пика 313см⁻¹ есть два расчетных пика – $1B_{2g}$ и, более интенсивный, $2B_{3g}$. К сожалению, надежно идентифицировать этот пик как

 $2B_{3g}$ фононную моду нельзя, т.к. образец был загрязнён а фазой, а фононная мода B_{1g} в спектре α -MgH₂ имеет ту же частоту (см. верхнюю часть рис. 34). Рассмотрение широких полос в спектре показывает, что они расположены там же, где и у α -MgH₂, что также может являться следствием загрязнения образца. Форму полосы $890 \div 980$ см⁻¹, однако, таким образом объяснить нельзя. Она имеет два максимума, положение верхнего из которых можно сопоставить положению E_g моды в α -MgH₂. Если принять во внимание, что в расчётах поблизости присутствует мода $3A_g$ со сравнимой интенсивностью, можно предположить, что нижний пик при 915 см⁻¹ представляет собой эту фононную моду.

4.2.2 Неупругое рассеяние нейтронов

Спектр неупругого рассеяния нейтронов от γ -MgH₂ был измерен на спектрометре SEQUOIA в ORNL, США. Для этого исследования при высоком давлении был синтезирован образец массой 0.8 г, который, согласно рентгенографическим данным, состоял из смеси 80 вес.% γ -MgH₂ + 14 вес.% α -MgH₂ + 5 вес.% MgO (небольшая часть полученного образца была изучена методом рамановской спектроскопии, см. предыдущий раздел). К сожалению, мы не нашли способа переправить образец в США в охлажденном виде, и примерно за неделю транспортировки при комнатной температуре значительная часть γ -фазы вновь превратилась в α -фазу, и соотношение между ними стало 57 вес.% γ -MgH₂ и 43 вес.% α -MgH₂.

Спектр неупругого рассеяния нейтронов, полученный для этого образца на спектрометре SEQUOIA при T = 7 K с разрешением по энергии лучше 1.5%, был преобразован в плотность фононных состояний g(E) точно так же, как это было сделано в [42] для α -MgH₂. Спектр g(E) для γ -MgH₂ был получен вычитанием вклада от 43 вес.% α -MgH₂. Спектры g(E) для α - и γ -MgH₂ приведены на рис. 35. В отличие от рамановских спектров, зависимости g(E) похожи между собой вследствие одинакового ближайшего окружения атомов в α - и γ -фазах.



Рис. 35. Фононные плотности состояний $g(E) \alpha$ -MgH₂ [42] и γ -MgH₂ (настоящая работа), полученные из спектров HPH.

4.2.3 Линия фазового равновесия α↔γ на РТ фазовой диаграмме MgH₂

Теплоёмкости $C_V(T)$ и $C_P(T)$ были рассчитаны для γ -MgH₂ с использованием плотностей фононных состояний так же, как и для α -MgH₂ в работе [42] (см. раздел 2.2). Температурные зависимости теплоёмкостей α и γ фаз приведены на рис. 36. Отличие $C_P(T)$ для этих фаз составляет менее 0.5% при всех температурах. Такая точность не может быть достигнута никакими другими измерениями, в том числе, калориметрическими, даже если бы они были в принципе возможны.

Разность термодинамических потенциалов Гиббса α и γ фаз при давлении $P_0 = 1$ атм была рассчитана из разности теплоёмкостей с точностью до константы ΔG^0 :

$$\Delta G_{MgH2}(P_0, T) = \Delta G^0 + \int_0^T \Delta C_P(P_0, T) dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_P(P_0, T)}{T} dT$$



Рис. 36. Теплоёмкости α и γ-MgH₂. Отличие теплоёмкостей составляет менее толщины линии. На вставке дан увеличенный масштаб.

При произвольном давлении разность термодинамических потенциалов Гиббса может быть вычислена как:

$$\Delta G_{MgH2}(P,T) = \Delta G_{MgH2}(P_0,T) + \int_{P_0}^{P} \Delta V(P,T) dP$$

Для построения линии равновесия между α и γ фазами на P-T фазовой диаграмме нужно найти такие точки, где $\Delta G_{MgH2}(P,T) = 0$. Для того, чтобы определить константу ΔG^0 , в дополнение к литературным данным [31, 72] была проведена серия экспериментов по синтезу γ фазы из фазы α и α фазы из γ . Результаты наших экспериментов представлены на рис. 37 чёрными треугольниками. Поскольку в эксперименте локализовано равновесие $\alpha \leftrightarrow \gamma$ при P=15кбар T=970K, мы выбрали константу ΔG^0 таким образом, чтобы линия равновесия прошла через эту точку.



Рис. 37. Р-Т фазовая диаграмма MgH₂. Пустые треугольники означают условия, в которых происходило превращение $\alpha \rightarrow \gamma$. Сплошные треугольники означают условия, в которых происходило превращение $\gamma \rightarrow \alpha$. Линия равновесия $\alpha \leftrightarrow \gamma$ обязана лежать между этими значками. Розовые треугольники взяты из [72], оранжевый из [31], чёрные — наши данные. Фиолетовая кривая — данные первопринципного расчёта равновесия $\alpha \leftrightarrow \gamma$ из [41]. Зелёная кривая — наш расчёт.

Линия равновесия $\alpha \leftrightarrow \gamma$ вертикальна в пределах точности наших расчётов и проходит при P=15±3кбар. Расчёты [41] удовлетворительно согласуются с нашими результатами для давления равновесия $\alpha \leftrightarrow \gamma$ при T=0K, но дают совершенно другой наклон линии равновесия между этими фазами MgH₂ и противоречат всем имеющимся экспериментальным данным.

4.2.4 Поиск фазы β-MgH₂ при высоких давлениях и температурах

Несмотря на все усилия, β фазу MgH₂ нам не удалось получить ни в одном эксперименте при давлениях до 95кбар и температурах до 1000°С. Все имеющиеся данные по условиям образования различных фаз дигидрида магния приведены на рис. 38.



Рис. 38. Экспериментальные данные по условиям образования α, γ и β модификаций MgH₂ при давлениях до 95кбар (символы) и результаты ab initio расчёта фазовых равновесий [41] (линии). Красные символы – данные наших закалок. Bastide – данные закалок из работы [72]. Vajeeston – in situ наблюдение [32].

Единственная точка, которой когда-либо наблюдали β - ϕ asy, В изображена на рис. 38 зелёным треугольником. Отметим, что данные [72] относительно β фазы являются ошибочными, поскольку дифрактограмма так называемой в фазы из [72] не имеет ничего общего с дифрактограммой настоящей β фазы из [32]. Скорее всего, вместо β-фазы в работе [72] наблюдали продукт высокотемпературной реакции MgH₂ с Pt, из которой была сделана ампула ДЛЯ образца. Это подтверждается тем. что интерметаллид MgPd со структурой типа CsCl имеет точно такую же дифрактограмму, а палладий – ближайший родственник платины. В первопринципных расчётах [41] помимо ошибок, уже отмеченных для линии равновесия $\alpha \leftrightarrow \gamma$, очевидно, сильно недооценивается давление, необходимое для образования β фазы. В настоящее время нет даже уверенности в том, что фаза β-MgH₂ термодинамически устойчива хотя бы в одной точке на фазовой диаграмме.

4.3 $PdD_{1-x}H_x$

4.3.1 Спектр неупругого рассеяния нейтронов PdD и спектр, соответствующий примеси H в PdD.

Нас заинтересовал вопрос, насколько соответствует реальности широко распространенное мнение о том, что практически единственным изменением колебательного спектра кристалла-матрицы при внедрении легкой примеси является появление пика локальных колебаний этой примеси над зоной колебаний матрицы. Решили мы этот вопрос путем НРН исследования дейтериде растворов водорода (протия) в палладия. Изменения В колебательном спектре PdD, вносимые заменой атомов дейтерия атомами протия, хорошо видны благодаря аномально большому сечению рассеяния нейтронов протием. Кроме того, использование высоких давлений позволило нам синтезировать образцы с неизменным суммарным содержанием изотопов водорода (H+D)/Pd = 1, и мы смогли аккуратно выделить вклад от Н простым вычитанием спектров от образцов с различной концентрацией Н.

Порошковые образцы $PdD_{1-x}H_x$ с x=0.050, 0.072 и 0.091 массой 2 г каждый, синтезированные в атмосфере газовых смесей дейтерий/водород при P=50кбар и T=325°C, были однофазны, имели ГЦК решётку металла с параметром как у стехиометрического PdD и состав (H+D)/Pd = 1.00±0.03.

Атомные отношения х для образцов PdD_{1-x}H_x определялись методом полученного масс-спектрометрии газа, при термическом разложении небольших частей образцов. Измерения проводились на масс-спектрометре во ВНИИНМ, Москва. Полученные значения x=0.050(2), 0.072(2) и 0.091(2) оказались существенно выше значений x_{gas}= 0.03, 0.05 и 0.07 для газовых смесей дейтерий/водород, использовавшихся при синтезе образцов под высоким давлением. Это согласуется с тем, что равновесный фактор распределения $(H/D)_{Pd}/(H/D)_{gas} > 1$ для палладия В атмосфере дейтерий/водород (обсуждение и ссылки на оригинальные работы см. в [73]).

Синтезированные образцы $PdD_{1-x}H_x$ были исследованы на нейтронном спектрометре IN1-BeF (ILL, Франция). Полученные HPH спектры S(Q,E) представлены на рис. 39.



Рис. 39. Динамические структурные факторы S(Q,E) порошковых образцов $PdD_{1-x}H_x$, измеренные при T=5K на спектрометре IN1–BeF, ИЛЛ, Grenoble. Угол рассеяния нейтронов 90°. Спектры нормированы на массу образца и монитор нейтронов.

Рис. 40. Красная линия – НРН спектр PdD, извлечённый из экспериментальных спектров PdD_{1-x}H_x. Фиолетовая линия – НРН спектр PdH [48], измеренный на спектрометре TFXA и сжатый по энергии в 1.51 раза, что соответствует увеличению силовых констант для атомов H в PdH на 14% по сравнению с атомами D в PdD.

Рис. 41. Спектры НРН, соответствующие примеси Н в PdD и извлечённые из двух различных пар экспериментальных спектров PdD_{1-x}H_x, показанных на рис. 39. Из любой пары спектров, представленных на рис. 39, можно получить ранее неизвестный спектр S_{PdD} изотопически чистого PdD, а также спектр S_{H} , соответствующий примеси H в дейтериде, использовав зависимость:

$$S = xS_{H} + (1-x)S_{PdD}.$$
 (2)

Эта зависимость справедлива при малых х. Как спектр S_{PdD} (рис. 40), так и спектр S_H (рис. 41) получились практически одинаковыми для разных пар S, откуда следует применимость (2) для концентраций х≤0.091.

Из рис. 40 видно, что спектр S_{PdD} хорошо аппроксимируется спектром HPH порошкового образца PdH, измеренным ранее [48] и сжатым по энергии в r = 1.51 раза. Отличие этого числа от $\sqrt{m_{\rm D}/m_{\rm H}} \approx \sqrt{2} \approx 1.41$ указывает на существенно бо́льшую величину силовых констант для атомов H в PdH, чем для атомов D в PdD. Основной пик оптических колебаний шире у PdD из–за более низкого разрешения у использовавшегося спектрометра ($\Delta E/E \approx 1.5\%$ для TFXA и $\Delta E/E \approx 5 \div 7\%$ для IN1–BeF). Паразитная интенсивность в спектре PdD при энергиях ниже 25мэВ обусловлена наличием нейтронов с длиной волны $\lambda/2$ в падающем монохроматическом пучке.

Энергия пика во второй зоне оптических колебаний PdD составляет 72мэВ, что на 2мэВ меньше удвоенного значения энергии 37мэВ пика в первой оптической зоне. Это говорит о том, что потенциал для атомов D немного ангармоничен уже при энергиях (5/2)*37мэВ≈90мэВ, считая от дна потенциальной ямы, в которой находится атом H(D).

Спектр S_H, показанный на рис.41, имеет довольно неожиданный вид. Вопервых, его интенсивность отрицательна в диапазоне энергий 35÷40мэВ, в области основного пика оптических колебаний D (см. рис. 40). Во–вторых, пик на 68мэВ очень широкий и не стремится сузиться по мере уменьшения концентрации H в дейтериде, превращаясь в узкую линию локальной моды. В–третьих, этот пик сильно несимметричен и имеет интенсивное плечо со стороны низких энергий.

Заметим, что вклад в S_H даёт рассеяние нейтронов не только на атомах H (в этом случае S_H обязано было быть больше нуля при любых значениях E),

но также и на атомах D, колебательный спектр которых изменён за счёт соседства с атомами H.

4.3.2 Оценка применимости некогерентного приближения для условий рассеяния, использовавшихся в экспериментах

Главным параметром ξ, определяющим применимость некогерентного приближения, является доля объёма зоны Бриллюэна, которую покрывают допустимые импульсы, переданные нейтроном при фиксированной энергии. Эта доля ξ определяется геометрией съёмки, значениями переданной нейтроном энергии, разрешением прибора и наличием у образца текстуры. Если эта доля меньше единицы, некогерентное приближение не выполняется, и измеряемый спектр не отражает плотность фононных состояний. При прочих равных условиях, ξ больше для порошковых образцов, чем для текстурированных. Е возрастает с ростом энергии, и Е тем больше, чем хуже Заметим. разрешение прибора. что для многофононного рассеяния некогерентное приближение всегда хорошо выполняется, поскольку ограничения наложены только на суммарный импульс и энергию, и у каждого из рождаемых фононов остаётся достаточно степеней свободы, чтобы родиться в произвольной точке k-пространства.

Ниже мы покажем, что у порошковых образцов PdD некогерентное приближение хорошо выполнялось для рассеяния в первой зоне. Для оценки будем считать, что падающие на образец нейтроны монохроматичны, а разрешение спектрометра определяется шириной полосы пропускания бериллиевого фильтра, стоящего перед детектором. Для нейтрона $E_n = \frac{\hbar^2 Q_n^2}{2m_H}$, поэтому $Q_n[Å^{-1}] = 0.7\sqrt{E_n[M ext{-}]}$. Переданный нейтроном импульс Q однозначным образом (с точностью до разрешающей способности прибора) связан с переданной нейтроном энергией. Связь между собой векторов рассеяния изображена на рис. 42.



Рис. 42. Рассеяние нейтрона в спектрометре обратной геометрии IN1–BeF. α– угол рассеяния, Q_i и Q_f – импульсы падающего и рассеянного нейтрона. Масштаб не выдержан.

Поскольку в спектрометре обратной геометрии энергия рассеянного нейтрона E_f зафиксирована и известна, из рис. 42 можно получить, что

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_{_{\rm H}}} = E + 2E_{_{\rm f}} - 2\sqrt{E_{_{\rm f}}(E + E_{_{\rm f}})}\cos\alpha, \qquad (3)$$

где m_H – масса нейтрона.

Максимальная энергия, при которой пропускная способность фильтра отлична от нуля, равна 5.2мэВ (соответствующий волновой вектор $Q_{max} \approx 1.6 \text{Å}^{-1}$); средняя энергия пропускаемых нейтронов $E_f \approx 3.5$ мэВ ($Q_f \approx 1.2 \text{Å}^{-1}$), поэтому неопределённость $\delta Q = Q_{max} - Q_f \approx 0.4 \text{Å}^{-1}$. Будем считать, что в детектор попадают нейтроны с волновым вектором $Q_f \pm \delta Q$. Для переданной нейтроном энергии E=40мэВ, соответствующей первому пику оптических колебаний, при $\alpha=90^\circ$ по формуле (3) имеем $Q\approx 4.7 \text{Å}^{-1}$. По теореме синусов, синус угла между Q и Q_i равен $Q_f \cdot \sin\alpha/Q \approx 0.26$ (рис. 42), а сам этот угол составляет 15°. Поскольку сумма углов треугольника на рис. 42 равна 180°, то угол β между Q и Q_f равен 75°. δQ , очевидно, сонаправлено с Q_f, поэтому угол между δQ и Q тот же. Длина векторов $Q \pm \delta Q$ в первом приближении есть $Q \pm \delta Q \cdot \cos 75^\circ \approx (4.7 \pm 0.10) \text{Å}^{-1}$.

Посмотрим на ситуацию в кристаллографических осях, связанных с одним из кристаллитов, образующих порошковый образец. Допустимые **Q** могут быть любыми в пределах серого шарового слоя, показанного на рис. 43.



Рис. 43. Схема расположения \mathbf{Q} и $\delta \mathbf{Q}$ в обратном пространстве В осях, связанных с одним из кристаллитов, образующих порошковый образец. Синие обозначают линии границы периодических зон для произвольно ориентированного кристалла с простой кубической решёткой. Серый слой – допустимые Q с длинами в диапазоне (4.7 ± 0.10) Å⁻¹. Масштаб не выдержан. Г – центр зоны Бриллюэна.

Объём шарового слоя, в первом приближении, равен $8\pi Q^2 \delta Q \cos 75^{\circ} \approx 55 \text{Å}^{-3}$. PdD имеет кубическую решётку типа NaCl, пространственная группа Fm3m, с параметром a≈4.084Å (для PdH, a=4.090Å) [74]. Объём зоны Бриллюэна PdD равен 4($2\pi/a$)³≈14.6Å⁻³.

Итак, *ξ*≈55/14.6≈3.8>1, поэтому некогерентное приближение для порошкового образца PdD выполняется.

4.3.3 Моделирование вклада примеси Н в колебательный спектр PdD

4.3.3.1 Постановка задачи в рамках модели Борна-фон Кармана

Для того, чтобы объяснить наличие отрицательной интенсивности в S_H, а также установить, какой вклад в этот спектр даёт собственно рассеяние на атомах H, необходимо компьютерное моделирование.

Самой простой моделью, использующейся для описания колебательных свойств кристаллов, является модель Борна-фон Кармана. Грубо говоря, атомы в рамках этой модели связаны пружинками с постоянной известной жёсткостью. Силы взаимодействия атомов могут быть не только продольными, но и поперечными, и, вообще говоря, имеют тензорную

природу. Это существенно для взаимодействия в низкосимметричных направлениях.

Модель Борна-фон Кармана успешно применялась для большого числа систем, в частности, для описания дисперсионных кривых монокристалла PdD_{0.63} [47] и плотности фононных состояний PdH_{0.63}[50]. В первой из этих работ из измеренных дисперсионных кривых путём подгонки были получены силовые константы, необходимые для моделирования. Они включали в себя:

- 1) продольную и поперечную силовые константы для взаимодействия Pd–D ближайших атомов в направлении [100];
- продольную и две поперечные силовые константы для взаимодействия Pd–Pd ближайших атомов Pd в направлении [110];
- 3) то же для D–D взаимодействия;
- 4) продольную и поперечную силовые константы для взаимодействия Pd–Pd атомов, разделённых атомом D, в направлении [200];
- 5) то же для D–D взаимодействия.

Взаимодействие Pd–D в направлении [111] не учитывалось.

Итого, мы видим, что учитывалось взаимодействие в первых четырёх координационных сферах – в сумме, 12 силовых констант.

Потенциальная энергия кристалла зависит от координат составляющих его атомов V = V($\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n, ...$) и минимальна, когда все атомы находятся в положении равновесия. Используем обозначение $V_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_k^{\alpha} \partial u_{k'}^{\beta}}\Big|_0$, где u_k^{α} обозначает декартову координату вектора $\vec{u}_k = \vec{r}_k - \vec{r}_k^0$ в направлении α { α =1(x), 2(y) или 3(z)}. Запишем силовые константы (то есть, по сути дела, жёсткости пружин, соединяющих атомы) в матричном виде

$$V(k,k') = \begin{pmatrix} V_{11}(k,k') & V_{12}(k,k') & V_{13}(k,k') \\ V_{21}(k,k') & V_{22}(k,k') & V_{23}(k,k') \\ V_{31}(k,k') & V_{32}(k,k') & V_{33}(k,k') \end{pmatrix},$$

и тогда, в гармоническом приближении, $V = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \vec{u}_k V(k,k') \vec{u}_{k'}$.

Гамильтониан системы $H = \sum_{k} \frac{p_{k}^{2}}{2m_{k}} + \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \vec{u}_{k} V(k,k') \vec{u}_{k'}$, где p_{k} и m_{k} – импульс

и масса атома k. Уравнения движения системы: $m_k \frac{d^2 \vec{u}_k}{dt^2} = -\sum_{k'} V(k,k') \vec{u}_{k'}$. Очевидно, что m_k и V(k,k') зависят только от положения атома в элементарной ячейке и не зависят от её номера. Поэтому, зная решение

$$\vec{u}_{k} = \vec{e}_{k}(j,\vec{q})\exp[i\omega(j,\vec{q})t]$$
(4)

для атомов в одной элементарной ячейке, легко получить решение для всех атомов вообще путём умножения на $\exp[i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\kappa'}]$, где \vec{q} – волновой вектор фонона, j –номер его зоны, $\vec{R}_{\kappa'}$ – радиус–вектор сдвига от ячейки, для которой решение известно, к ячейке, решение в которой нас интересует.

Подставив общий вид решения (4) в уравнения движения, имеем:

$$\omega^2(j,\vec{q})\vec{e}_k(j,\vec{q}) = \sum_{k'} \frac{V(k,k')}{m_k} \exp[i\vec{q}\cdot\vec{R}_{k'}]\vec{e}_k(j,\vec{q})$$

для каждого атома k=1..N внутри выбранной элементарной ячейки. Образующаяся матрица $D(\vec{q}) = \frac{V(k,k')}{m_k} \exp[i\vec{q}\cdot\vec{R}_{k'}]$ называется динамической матрицей и имеет размерность 3N*3N (поскольку V(k,k') при фиксированных k,k' имеет размерность 3*3).

С этого момента задача о нахождении $\omega^2(j,\vec{q})$ и $\vec{e}_k(j,\vec{q})$ для заданного \vec{q} сводится к задаче о поиске собственных значений и собственных векторов матрицы D(\vec{q}). При значениях N, больших по сравнению с числом атомов, с которыми в среднем взаимодействует данный атом, D(\vec{q}) становится весьма большой и разрежённой. Как будет ясно из дальнейшего, поэлементного конструирования D(\vec{q}) можно избежать, если интересоваться только результатом её умножения на $\vec{e}_k(j,\vec{q})$ и проводить каждый раз суммирование только по тем k', для которых V(k,k') $\neq 0$. Заодно можно избежать большого количества умножений на нуль, поскольку V(k,k') диагональна для

взаимодействия в направлении [100], а в направлении [110] почти наполовину состоит из нулей.

Полученные $\vec{e}_k(j,\vec{q})$ оказываются ортогональными в смысле скалярного произведения: $\vec{e}(j,\vec{q}) \cdot \vec{e}(i,\vec{q}) = \sum_{k=1}^{N} m_k \vec{e}_k(j,\vec{q}) \cdot \vec{e}_k(i,\vec{q})$. В дальнейшем будет подразумеваться, что они нормированы на 1.

4.3.3.2 Схема работы компьютерной программы по расчёту фононных частот в произвольной точке k-пространства

Необходимость создания новой компьютерной программы для этой цели была вызвана следующими соображениями:

1) существующие программы для этой цели являются платными, труднодоступными или существенно устаревшими;

2) известная автору программа под названием UNISOFT обладает некоторыми особенностями, ограничивающими её функциональность, и не дающими возможности воспроизвести результаты из [50, 47]. В этой программе, в частности, считается, что силы взаимодействия между атомами целиком продольно–поперечные, причём две поперечные силовые константы равны между собой. Это, вообще говоря, не следует из симметрийных соображений, например, для направления [110]. Кроме того, количество атомов в элементарной ячейке ограничено двадцатью.

3) имелась надежда (в значительной мере, оправдавшаяся), что для конкретно поставленной задачи можно обеспечить более высокую требуется производительность, чем В случае, когда от программы универсальная функциональность;

4) в следующей главе будет рассмотрен способ интегрирования по зоне Бриллюэна, отличный от использовавшихся в большинстве других работ. Этот способ обладает более высоким порядком точности (по шагу дискретизации волнового вектора), но опирается на некоторую

дополнительную информацию о том, как связаны между собой собственные значения в близких точках в k-пространстве.

Силовые константы, использовавшиеся в вычислениях и представленные в Таблице 2, были взяты из работы [50]. Силовые константы для H в PdD были выбраны такими же, как для D.

Собственные значения и собственные вектора $D(\vec{q})$ вычислялись с помощью модифицированного степенного метода, который заключается в следующем. Сначала берётся произвольный вектор е размерности 3N. Далее, $D(\vec{q})$ умножается на него слева большое количество раз, причём каждый раз этот вектор нормируется на единицу.

Таблица 2. Силовые константы взаимодействия V(k,k') в PdD, дин/см. Взято из [50].

	Ближайший сосед [110]	Второй сосед [200]	
Pd–Pd	$\begin{pmatrix} 12104 & 18483 & 0 \\ 18483 & 12104 & 0 \\ 0 & 0 & 1184 \end{pmatrix}$	$ \begin{pmatrix} 4355 & 0 & 0 \\ 0 & -1484 & 0 \\ 0 & 0 & -1484 \end{pmatrix} $	
D–D	$\begin{pmatrix} 269 & 1633 & 0\\ 1633 & 269 & 0\\ 0 & 0 & -308 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1911 & 0 & 0 \\ 0 & -164 & 0 \\ 0 & 0 & -164 \end{pmatrix}$	
	Ближайший сосед [100]		
Pd–D	$ \begin{pmatrix} 1414 & 0 \\ 0 & 192 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} $	$ \begin{array}{ccc} 0 \\ 9 & 0 \\ 1929 \end{array} $	

Данный процесс приводит к тому, что получившийся вектор сходится к соответствующему собственному вектору $D(\tilde{q})$, максимальному собственному значению, К которому, В свою очередь, сходится Полученный нормировочный коэффициент. собственный вектор запоминается. Процесс сходится экспоненциально быстро по расстоянию до соседнего собственного значения. В случае вырожденного собственного

значения, собственный вектор получается произвольным из соответствующего подпространства собственных векторов.

Далее, снова выбирается произвольный вектор. Но теперь, после каждого умножения на $D(\vec{q})$, он ортогонализируется с уже запомненными собственными векторами. После некоторого количества итераций вычисляемый вектор сходится к собственному вектору, соответствующему максимальному собственному значению из ещё не найденных. Вектор запоминается, и всё снова повторяется, пока не будут найдены все интересующие нас собственные вектора. Количество операций, необходимое $O(N^3)$, нахождения всех собственных векторов, составляет что ДЛЯ изображение теоретическому пределу. Схематическое соответствует действий программы приведено на Диаграмме 1.

Для того, чтобы моделировать растворы замещения PdD_{1-x}H_x при достаточно малых х, соответствующих эксперименту, необходимо было поставленную задачу для сверхячеек, содержащих научиться решать большое количество атомов. Использовавшиеся ячейки, а также схематическое расположение атомов внутри них изображено на рис. 44а-д. Поскольку акустическая часть колебаний слабо зависит от массы изотопа водорода, для трёх самых больших сверхячеек она не рассчитывалась. Количество итераций составляло величину порядка 100 и подбиралось в каждом конкретном случае таким, чтобы от него не зависел конечный результат.

Программа была написана для Borland C Builder. Испытания показали, что производительность программы достаточна, чтобы решить поставленную задачу за приемлемое время. Например, для наибольшей из рассмотренных сверхячеек, $Pd_{32}D_{31}H$, расчёт фононных частот в одной точке k-пространства занимал примерно 3 минуты на компьютере с процессором AMD Athlon x86 2ГГц (на одном ядре).



Диаграмма 1. Схема работы программы по поиску собственных значений и собственных векторов матрицы D(q).



Рис. 44. Расположение атомов внутри сверхячеек, использовавшихся для расчётов:

a) триклинная примитивная ячейка PdD (x=0);

б) кубическая ячейка Pd₄D₃H
 (x=0.25);

в) тетрагональная сверхячейка Pd₈D₇H (x=0.125);

г) тетрагональная сверхячейка Pd₁₆D₁₅H (x=0.0625);

д) кубическая сверхячейка Pd₃₂D₃₁H (x=0.03125);



Рис. 45. (а) Зоны Бриллюэна для PdD (слева) и для сверхячеек Pd₄D₄ и Pd₄D₃H (справа), использовавшиеся в расчётах.

(б) Дисперсионные фононные кривые для PdD (чёрные линии) и для Pd₄D₄ (красные линии), рассчитанные в модели Борна-Кармана силовыми фон с Числа [50]. константами ИЗ обозначают степень вырождения (если она больше 1) той моды, под которой они стоят, или той, на которую указывает стрелочка; ħ=1.

(в) Дисперсионные фононные кривые для Pd₄D₄ (красные линии) и для Pd₄D₃H (зеленые линии). Степени вырождения показаны только для оптической части спектра, поскольку акустические части практически совпадают. Обозначения особых точек зон Бриллюэна см. на рис. 45а.

На рис. 45б изображены полученные дисперсионные кривые для PdD (рис. 44a) и сверхячейки Pd_4D_4 (рис. 44б). Они с точностью до толщины линии воспроизводят дисперсионные кривые из работы [47], приведенные на рис. 13. Из–за появления новых (по сравнению с ячейкой PdD) плоскостей
симметрии в обратном пространстве некоторые участки траектории в обратном пространстве проходятся два раза (фолдинг).

На рисунке 45в сравниваются дисперсионные кривые для Pd_4D_4 и Pd_4D_3H . Видно, что при замене одного атома D на H часть вырождения в основной зоне оптических колебаний D снимается. Формируется новая зона колебаний при энергиях выше основной зоны оптических колебаний D. Эта зона имеет большую дисперсию и состоит из трёх фононных ветвей.

4.3.3.3 Получение g(E) и G_i(E) по фононным частотам

Для того, чтобы получить плотность фононных состояний, g, зная фононные частоты во всех точках зоны Бриллюэна, часто используется формула

$$g(j,\omega) = \int_{\vec{q}\in BZ} \delta(\omega - \omega(j,\vec{q})) d\vec{q} \approx \sum_{q} \delta(\omega - \omega(j,\vec{q})),$$

где суммирование ведётся по точкам, равномерно расположенным в зоне Бриллюэна. Аналогичная формула имеет место для обобщённых плотностей фононных состояний, G_i, характеризующих вклад в g(j,ω) от каждого атома, находящегося в элементарной ячейке:

$$G_{i}(j,\omega) = \int_{\vec{q}\in BZ} |\vec{e}_{i}(j,\vec{q})|^{2} \,\delta(\omega-\omega(j,\vec{q}))d\vec{q} \approx \sum_{q} |\vec{e}_{i}(j,\vec{q})|^{2} \,\delta(\omega-\omega(j,\vec{q}))$$

Заметим, что при используемой нормировке $g(j, \omega) = \sum_{i=1}^{N} m_i G_i(j, \omega)$.

На практике δ -функции заменяют гауссианами для того, чтобы $g(j,\omega)$ была непрерывна. Ширина гауссиана должна быть сбалансирована со степенью «густоты» выборки точек в зоне Бриллюэна. При этом порядок следования точек не играет роли, и информация о том, какие точки были соседними, теряется.

Получение $\omega(j, \vec{q})$ для густых выборок является, вообще говоря, трудоёмкой задачей, поэтому целесообразно извлечение максимального количества информации из фононных частот. Мы предлагаем использовать линейную интерполяцию, чтобы распространить знание $\omega(j, \vec{q})$ на весь объём

зоны Бриллюэна. Кроме того, мы отказываемся от суммирования с использованием *б*-функций в пользу принципиально другого метода суммирования, который опирается на формулу

$$g(j,\omega) = \iint_{\omega(j,\bar{q})=\omega} \frac{d^2 q}{|\nabla_{\bar{q}}\omega(j,\bar{q})|},$$

и аналогичную формулу

$$G_{i}(j,\omega) = \iint_{\omega(j,\bar{q})=\omega} \frac{|\vec{e}_{i}(j,\vec{q})|^{2} d^{2}q}{|\nabla_{\bar{q}}\omega(j,\vec{q})|}.$$

Интегрирование осуществляется в обратном пространстве по площади уровня с постоянной $\omega(j, \vec{q})$. Для области с постоянным градиентом $\omega(j, \vec{q})$ результат, получаемый таким образом, будет точным (в отличие от метода с δ –функциями).

Разбив пространство на небольшие участки с постоянным градиентом, мы разделим на этот градиент площадь пересечения интересующего нас уровня $\omega = \omega(j, \vec{q})$ с каждым выбранным участком. Просуммировав по всем участкам, мы и получим $g(j, \omega)$.

Поскольку градиент определяется в трёхмерном пространстве четырьмя точками, предлагается разбить пространство на тетраэдры, как это схематически показано на рис. 46. Известные значения $\omega^2(j,\vec{q})$ и $\vec{e}_k(j,\vec{q})$ для неприводимой зоны Бриллюэна предварительно копируются во всю зону Бриллюэна, поскольку она имеет форму параллелепипеда, удобную для разбиения на более маленькие части. Для PdD при интегрировании используется ячейка обратного пространства, получающаяся из ячейки в прямом пространстве, изображённой на рис. 44а.



Рис. 46. Разбиение параллелепипеда на тетраэдры. Вершины берутся из числа точек, для которых известны $\omega(j, \vec{q})$.

В процессе интерполяции значений $\omega(j, \vec{q})$ внутри тетраэдра можно столкнуться с ситуацией, когда в разных вершинах значения ω практически совпадают (в самом худшем случае, они могут совпадать во всех вершинах). Однако практически это означает, что шанс данного конкретного тетраэдра пересечься с выбранным уровнем весьма мал. Если такая ситуация всё же возникает, можно немного «раздвинуть» значения ω в вершинах, создав искусственное размытие плотности состояний при этих значениях ω . В дальнейшем будет предполагаться, что для выбранного тетраэдра значения ω различны во всех вершинах.

Пусть тетраэдр имеет вершины в точках A, B, C и D с координатами x(A), y(A), z(A), x(B), ..., z(D) и значениями $\omega(A)$, ..., $\omega(D)$, и пусть $\omega(A) < \omega(B) < \omega(C) < \omega(D)$. Нас интересует площадь пересечения данного тетраэдра с уровнем ω . Рассмотрим следующие случаи:

 ω<ω(A) или ω>ω(D). Пересечения нет, вклад в плотность состояний нулевой.

ω(A)<ω<ω(B). Пересечение представляет собой треугольник.
 Обозначения получающихся точек приведены на рис. 47.



Координаты получившихся точек находятся методом линейной интерполяции, например, $x(ab)=(x(B)(\omega(A)-\omega)+x(A)(\omega(B)-\omega))/(\omega(A)-\omega(B))$. Нормаль к получающемуся треугольнику Δ^{A}_{BCD} определяется векторным произведением $\vec{S}^{A}_{BCD} = (ab - ac) \times (ab - ad)$, его площадь $\frac{1}{2} |\vec{S}^{A}_{BCD}|$. Далее множитель $\frac{1}{2}$ не будет включаться в формулы для удобства. Поскольку \vec{S}_{BCD}^{A} сонаправлено с $\nabla_{\vec{q}}\omega(j,\vec{q})$, то $|\nabla_{\vec{q}}\omega(j,\vec{q})| = \frac{\omega(A) - \omega(B)}{\overrightarrow{A-B} \cdot \vec{S}_{BCD}^{A}} |\vec{S}_{BCD}^{A}|$, и интересующая

нас прибавка к плотности состояний равна $\frac{|\vec{S}_{\text{BCD}}^{\text{A}}|}{|\nabla_{\vec{q}}\omega(j,\vec{q})|} = \frac{\overrightarrow{A-B} \cdot \vec{S}_{\text{BCD}}^{\text{A}}}{\omega(A) - \omega(B)}.$ Случай

 $\omega(C) \le \omega \le \omega(D)$ рассматривается аналогично.

3) $\omega(B) < \omega < \omega(C)$. Пересечение является четырёхугольником. Его можно представить в виде разности двух треугольников Δ_{BCD}^{A} и Δ_{ACD}^{B} (в обозначениях предыдущего пункта), как это показано на рис. 48. Таким образом, задача сводится к предыдущему пункту.



Рис. 48. Пересечение тетраэдра и уровня ω в случае $\omega(B) < \omega < \omega(C)$ (зелёный четырёхугольник).

Если нас интересует $G_i(j,\omega)$, то приходится дополнительно проводить интерполяцию $|\vec{e}_i(j,\vec{q})|^2$ для углов серого треугольника, изображённого на рис. 47. Среднее значение $|\vec{e}_i(j,\vec{q})|^2$ на треугольнике равно среднему значению этой величины в его углах.

Просуммировав по зоне Бриллюэна для каждого значения ω (в случае тетрагональных и кубических зон Бриллюэна суммировать достаточно по одному октанту), мы получаем $G_i(j,\omega)$ и $g(j,\omega)$. Просуммировав по номеру фононной моды j и выполнив нормировку на 1, мы получаем $G_i(\omega)$ и $g(\omega)$.

Для проверки правильности работы написанных нами программ мы рассчитали спектр $g(\omega)$ для PdD, используя силовые константы из работ [50, 47]. Полученный спектр показан на рис. 49.



Рис. 49. Чёрная сплошная кривая – плотность фононных состояний в PdD, полученная суммированием по 32000 точкам в неприводимой зоне Бриллюэна. Красная пунктирная кривая – экспериментальный спектр HPH для PdD, скопированный с рис. 40.

Рассчитанный нами спектр PdD с точностью до толщины линии воспроизводит расчёт [47] (рис. 14). Сравнение с полученным нами экспериментальным спектром S_{PdD} (пунктирная кривая на рис. 49) показывает, что модель Борна–фон Кармана с набором силовых констант из [50] правильно описывает основные особенности колебательного спектра PdD. Это позволяет полагать, что данная модель правильно опишет также и основные особенности спектра PdD с примесью водорода.

Мы рассчитали спектры $G_i(\omega)$ для Pd_4D_3H , Pd_8D_7H , $Pd_{16}D_{15}H$, $Pd_{32}D_{31}H$ и PdD с содержанием протия x = H/(D+H) соответственно 0.25; 0.125; 0.0625, 0.03125 и 0. Полученные $G_i(\omega)$ были использованы для того, чтобы воссоздать спектры S_H , фигурирующие в формуле (2). Динамический структурный фактор $S(Q,\omega)$ связан в однофононном приближении с обобщёнными плотностями колебательных состояний $G_i(\omega)$ следующим образом:

$$S(Q,\omega) = \sum_{i} S_{i}(Q,\omega) = \frac{Q^{2}}{\omega} \sum_{i} \frac{\sigma_{i}}{m_{i}} \exp(-2W_{i}(Q))G_{i}(\omega)[n_{B}(\omega)+1].$$
(5)

В этой формуле индекс і нумерует атомы в элементарной ячейке, σ_i – суммарное (некогерентное плюс когерентное) сечение рассеяния нейтронов

на і-том атоме, $\exp(-2W_i(Q)) - \phi$ актор Дебая-Валлера, $n_B(\omega) - \phi$ актор заполнения Бозе. В дальнейшем нас будет интересовать случай температур, низких по сравнению с рассматриваемыми значениями переданной энергии ω , так что $n_B(\omega)=0$.

Изотропный фактор Дебая-Валлера устроен следующим образом:

$$W_i(Q) = \frac{\langle u_i^2 \rangle Q^2}{6\hbar^2}$$

где $\langle u_i^2 \rangle$ – среднеквадратичное отклонение i–го атома от положения равновесия. Для атомов водорода и дейтерия это отклонение можно оценить в гармоническом приближении. Поскольку у трёхмерного гармонического осциллятора в основном состоянии $\frac{\langle u^2 \rangle m_i \omega^2}{2} = \frac{3}{4} \hbar \omega$, то

$$\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m_{_{\rm H}}} \frac{2m_{_i} \langle u^2 \rangle}{3\hbar^2} \frac{m_{_{\rm H}}}{m_{_i}} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m_{_{\rm H}}} \frac{1}{\hbar\omega} \frac{m_{_{\rm H}}}{m_{_i}}.$$

Множитель $\frac{1}{\hbar\omega}$ должен быть заменён на усреднённое значение $\int_{0}^{\infty} \frac{G_i(E)dE}{E}$, поскольку мы имеем дело с ансамблем осцилляторов. Для атома водорода такая оценка даёт $\langle u_H^2 \rangle / 3 = 0.035 \text{ Å}^2$, а для атома дейтерия $\langle u_D^2 \rangle / 3 = 0.026 \text{ Å}^2$.

Взяв приведенные в Таблице 3 значения сечений рассеяния нейтронов из работы [75], мы для каждого атома отдельно рассчитывали вклад в $S(Q,\omega)$ по формуле (5).

	Когерентное	Некогерентное	Суммарное
Изотоп	сечение	сечение	сечение
	рассеяния, барн	рассеяния, барн	рассеяния, барн
Н	1.7583	80.27	82.03
D	5.592	2.05	7.64

Таблица 3. Сечения рассеяния тепловых нейтронов на изотопах Н и D.

Полученные в результате расчета спектры S_H для составов Pd₄D₃H, Pd₈D₇H, Pd₁₆D₁₅H, Pd₃₂D₃₁H приведены на рис. 50. Как видно из рисунка, расчет качественно — И даже полуколичественно – согласуется с В экспериментом. расчете воспроизводится наличие широкого асимметричного пика при энергиях в районе 70мэВ. У этого пика имеется плечо со стороны низких энергий. Распределение интенсивности в плече имеет максимум при энергии около 45мэВ.

Воспроизводится также и наличие в экспериментальном спектре отрицательной интенсивности в окрестности 36мэВ.



Рис. 50. Сравнение спектров $S_{\rm H}$, рассчитанных для различных составов PdD_{1-x}H_x (тёмно-зелёные линии), с экспериментальным спектром $S_{\rm H}$ из рис. 41 (оранжевая линия) Расчётные спектры свёрнуты с экспериментальным разрешением нейтронного спектрометра IN1–BeF. Происхождение основных особенностей спектра S_H иллюстрирует рис. 51, где на примере расчета для состава $Pd_{16}D_{15}H$ отдельно показаны вклады в S_H от рассеяния на атомах H и за счёт изменения спектра колебаний D.



Рис. 51. Вклад от рассеяния на атомах H (вверху, малиновая линия) и вклад за счёт изменения спектра колебаний атомов D (внизу, коричневая линия) в суммарный спектр S_H (изображён синезелёными линиями) для состава Pd₁₆D₁₅H.

Как видно из рис. 51, пик на зависимости S_H в районе 70мэВ практически полностью обусловлен колебаниями Н, которые при стремлении концентрации водорода к нулю должны превратиться В трижды вырожденную локальную моду. Распределение интенсивности в интервале 50÷60мэВ с широким максимумом при 55мэВ обусловлено H–H взаимодействием и представляет собой зарождающуюся зону оптических колебаний гидрида палладия. Широкий пик в районе 45мэВ возникает благодаря H–D взаимодействию и складывается из синфазных колебаний атомов H с атомами D и из изменений в колебательном спектре атомов D. Отрицательные значения S_H в окрестности 36мэВ также обусловлены H–D взаимодействием и объясняются перекачкой части состояний из основного пика оптических колебаний D в область более высоких энергий.

Из рис. 50 видно, что по мере уменьшения концентрации водорода в дейтериде палладия пики в расчетном спектре S_H сужаются, и пик в области 70 мэВ приобретает черты вырожденной локальной моды. При наименьшей из рассмотренных концентраций водорода, х≈0.031, наблюдается отщепление зоны колебаний H, состоящей из трёх фононных ветвей, от основной зоны колебаний D. На рис. 52 изображён несглаженный спектр $S(Q,\omega)$ для H в $Pd_{32}D_{31}H$, где эта зона колебаний покрашена голубым. Расположение отщепившихся мод колебаний H в интервале энергий 65–68 мэВ находится в полном согласии с решением $\omega_1 = 66.5$ мэВ интегрального уравнения (1) для локальной моды, если в (1) подставить расчётную плотность фононных состояний PdD.

Вернувшись к рис. 50, можно заметить еще одну существенную черту расчетных спектров S_H – пик при 45мэв и отрицательный провал в интенсивности при 36мэВ при уменьшении концентрации водорода не только не исчезают, но и становятся все более резко выраженными. Обе эти особенности связаны с синфазными колебаниями атомов H и D, вызванными H–D взаимодействием. Поскольку взаимодействие атомов H с окружающими атомами D в дейтериде палладия, естественно, не исчезает с уменьшением концентрации H, то синфазные колебания H и D должны существовать в сколь угодно разбавленных изотопических растворах PdD_{1-x}H_x. Наличие порождаемых этими колебаниями пика и провала в спектре S_H ранее не рассматривалось.



Рис. 52. Расчётный спектр $S(Q,\omega)$ для H в $Pd_{32}D_{31}H$. Зона локальной моды покрашена в голубой цвет.

4.4 NiD

Занимаясь системой никель-водород, мы собрали все имеющиеся в литературе сведения по образованию и распаду гидридов и дейтеридов никеля – в данной системе это переходы между первичными (фаза γ_1) и концентрированными (фаза γ_2) твердыми растворами водорода в ГЦК никеле. На рис. 53 представлены получившиеся температурные зависимости давлений распада гидридов и дейтеридов, которые в системах металл-водород намного ближе к равновесным значениям, чем давления образования этих фаз (см. [3]).



Рис. 53. Температурные зависимости давлений переходов $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ в системах Ni-H (красные значки) и Ni-D (синие значки). Значки – экспериментальные значения, взятые из опубликованных ранее статей [2, 76–82]. Звездой отмечена критическая точка, в которой заканчивается линия равновесия $\gamma_1=\gamma_2$ в системе Ni-H [76]. Тонкие линии – результат линейной интерполяции экспериментальных зависимостей $\Delta G^0(T)$, приведенных на рис. 56. Расчет линии равновесия Ni + (1/2)H₂ = NiH для r = 1.43 (экспериментальное значение для системы Ni-H/D) и r = 1.51 (как в системе Pd-H/D) показан жирной и штрихованной линиями соответственно.

К настоящему времени при высоких давлениях экспериментально построены T-P диаграммы для большого числа систем Me-H и пока только для двух систем с дейтерием, Ni-D [2] и Mo-D [3]. Известно, что разность энергий Гиббса для гидрида и дейтерида металла практически полностью определяется различием спектров их оптических колебаний. В связи с этим, нас заинтересовал вопрос, можно ли, не строя диаграмм систем Me-D, рассчитывать их по уже построенным диаграммам систем Me-H, зная спектры оптических колебаний в соответствующих гидридах и дейтеридах.

Спектр оптических колебаний NiH был изучен ранее методом неупругого рассеяния нейтронов (HPH) на спектрометре IN1-BeF в Институте Лауэ-Ланжевена в Гренобле [57]. Для изучения спектра NiD порошковый образец этого дейтерида, синтезированный нами под давлением дейтерия 0.9 ГПа, был исследован методом HPH на том же нейтронном спектрометре при атмосферном давлении и 10 К. Установлено, что первая зона оптических колебаний атомов дейтерия в NiD (рис. 54) состоит из пика при 62 мэВ с плечом в сторону более высоких энергий. Вторая и третья оптические зоны демонстрируют приблизительно гармоническое поведение.



Рис. 54. Сравнение спектра HPH NiD (синяя линия) и спектра HPH NiH [57], сжатого по оси энергий в 1.43 раза (красная линия).

Другими особенностями спектра NiD являются пик локальной моды колебаний примеси H в диапазоне энергий 90÷105мэВ и паразитный пик при 72мэВ. Локальная мода колебаний H имеет то же происхождение, что и в PdD на рис. 39. Паразитный пик является инструментальным артефактом спектрометра IN1-BeF, появившимся после его модернизации.

НРН спектр NiD хорошо описывается изученным ранее спектром NiH [57], сжатым по оси энергий в r = $1.43 \approx \sqrt{2}$ раз (см. рис. 54).

Фактор r = $\sqrt{2}$ характерен для колебаний атомов H и D в одном и том же гармоническом потенциале. Это довольно неожиданный результат, поскольку в системе Pd-H/D, ближайшем аналоге системы Ni-H/D, величина r = 1.51, и, соответственно, силовые константы для атомов H в PdH на 14% выше, чем для атомов D в PdD. Колебательные спектры дейтеридов других переходных металлов VI-VIII групп пока не изучались.

Из НРН спектров NiH и NiD мы получили спектры g(E) плотности состояний оптических фононов, показанные на рис. 55.



Рис. 55. Плотности g(E)фононных состояний для оптических колебаний в NiH [57] (красная линия) и NiD (синяя линия), нормированные так, чтобы $\int g(E)dE = 1$.

Из спектров g(E) была рассчитана температурная зависимость разности стандартных (при $P_0 = 1$ атм) энергий Гиббса NiH и NiD:

$$= N_{A} \int \frac{3}{2} E \Big[g_{NiH}(E) - g_{NiD}(E) \Big] dE + 3RT \int ln \Big[1 - exp \Big(-\frac{E}{kT} \Big) \Big] \Big[g_{NiH}(E) - g_{NiD}(E) \Big] dE ,$$

где $g_{_{NiD}}(E) = 1.43 g_{_{NiH}}(1.43 \cdot E)$.

 $G_{NiH}(T) - G_{NiD}(T) =$

Затем были рассчитаны стандартные энергии Гиббса $\Delta G^0(T)$ для реакций распада гидрида и дейтерида никеля (рис. 56), используя уравнение

$$\Delta G_{\text{NiH}}^{0}(T) = \int_{P_{eq}^{H}}^{P_{0}} \Delta V dP = \int_{P_{eq}^{H}}^{P_{0}} (V_{\text{NiH}} - V_{\text{Ni}} - \frac{1}{2} V_{\text{H}_{2}}) dP \approx -\beta_{\text{H}} P_{eq}^{\text{H}} + \frac{1}{2} \int_{P_{0}}^{P_{eq}^{\text{H}}} V_{\text{H}_{2}} dP$$

для системы Ni-H и аналогичное уравнение для системы Ni-D. В этом уравнении $\beta_{\rm H} = V_{\rm NiH} - V_{\rm Ni} \approx 1.25 \text{ см}^3/$ моль Ni $\approx \beta_{\rm D}$ [83] – разность молярных объемов NiH и Ni; $V_{\rm H_2}(T,P)$ – молярный объем водорода и $P_{\rm eq}^{\rm H}(T)$ – давление равновесия $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$, которое мы считали равным давлению $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ перехода.



Рис. 56. Стандартная энергия Гиббса для реакций Ni + $(1/2)H_2 =$ NiH и Ni + $(1/2)D_2 =$ NiD, рассчитанная из экспериментальных значений давлений переходов $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$.

Выбрав в качестве равновесной прямую линию, аппроксимирующую экспериментальные данные для системы Ni-D на рис. 56, мы прибавили к ней рассчитанную зависимость $G_{NiH} - G_{NiD}$ и взятую из справочника [84] приблизительно линейную зависимость $(1/2)[G^0_{H2} - G^0_{D2}]$ для газообразных H_2 и D_2 , что дало энергию Гиббса для равновесия Ni + $(1/2)H_2$ = NiH. Соответствующая этой энергии зависимость P(T) изображена на рис. 53 жирной кривой с пометкой «r = 1.43». Видно, что расчет хорошо согласуется с экспериментом при температурах ниже 100–150°C, при которых составы γ_2 растворов близки к NiH и NiD, а концентрация водорода в γ_1 растворах очень мала [76].

Поскольку подобных расчетов изменения кривых равновесия при замещении протия на дейтерий в системах металл-водород ранее не проводилось, нас также заинтересовал вопрос о чувствительности результатов к погрешностям в определении величины r и формы спектров g(E). Оказалось, что расчет весьма чувствителен к значению r, и замена экспериментального значения r = 1.43 на r = 1.51, характерное для системы Pd-H/D, дает зависимость P(T), сильно отличающуюся от экспериментальной (штрихованная кривая на рис. 53). К форме же спектров g(E) расчет малочувствителен: замена этих спектров для NiH и NiD средневзвешенными значениями $E_{\text{NiH}} = 96 \text{ мэВ}$ и $E_{\text{NiD}} = E_{\text{NiH}} / 1.43 = 67 \text{ мэВ}$ (модель Эйнштейна) дала зависимость P(T), совпадающую в пределах толщины линии с зависимостью, рассчитанной с использованием реальных спектров.

5. Выводы

1) Открыт новый гидрат водорода, названный С₀ фазой. Кристаллическая структура гидрата изучена методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Определена область устойчивости гидрата на Т-Р диаграмме системы H₂O-H₂.

2) Фаза высокого давления γ -MgH₂ исследована методами рамановской спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Построен спектр g(E) плотности фононных состояний этой фазы. Исходя из g(E), рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и стандартной энергии Гиббса γ -MgH₂, а затем рассчитана линия равновесия между α и γ фазами MgH₂. Правильность расчета линии проверена экспериментально.

3) Колебательные спектры растворов Н в PdD изучены методом HPH и промоделированы в приближении Борна-фон Кармана. Установлено, что наряду с возникновением локальной моды примеси Н, происходят также значительные изменения внутри зоны оптических колебаний D, появляется новая зона синфазных колебаний атомов D и H. Впервые построен спектр g(E) для стехиометрического дейтерида PdD и показано, что силовые константы для колебаний D в PdD на 14% меньше, чем константы для H в PdH.

4) Методом НРН исследован спектр оптических колебаний в NiD, ближайшем аналоге PdD. Показано, что силовые константы для колебаний D в NiD и H в NiH совпадают в пределах погрешности эксперимента. Построены плотности состояний оптических фононов в NiH и NiD. С использованием этих плотностей состояний проведён расчёт P-T фазовой диаграммы системы Ni-H по P-T фазовой диаграмме системы Ni-D, хорошо согласующийся с экспериментом.

6. Список литературы

- [1] Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A., Maehlen J.P., Bulychev B.M., Antonov V.E., Tarasov B.P., Gabis I.E. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future // J. Alloys Compnd. 2011. V. 509S. P. S517–S528.
- [2] Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. Т-Р фазовая диаграмма систем Ni-D и Ni-H при температурах до 375 °C и давлениях до 20 кбар // ДАН СССР. 1977. Т. 233 [6]. С. 1114–1117.
- [3] Antonov V.E., Latynin A.I., Tkacz M. T-P phase diagrams and isotope effects in the Mo-H/D systems // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V.16. P. 8387-8398.
- [4] Petrenko V.F. Physics of Ice: A Handbook (Oxford University Press, New York, 1999). P. 252–253.
- [5] Water Phase Diagram, URL: http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html.
- [6] Mao W.L., Mao H., Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Guo Q., Hu J., Shu J., Hemley R.J., Somayazulu M., Zhao Y. Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate // Science. 2002. V. 297. P. 2247–2249.
- [7] Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H. Novel H₂-H₂O Clathrates at High Pressures // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3150–3153.
- [8] Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Aladko E.Ya., Mikina T.V., Komarov V.Yu. Clathrate hydrates of hydrogen and neon // Mendeleev Commun. 1999. P. 209–210.
- [9] Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Beskrovnyy A.I., Fedotov V.K., Klyamkin S.N. Phase transitions and equilibrium hydrogen content of phases in the water-hydrogen system at pressures to 1.8 kbar // High Press. Res. 2006. V. 26. P. 439–443.
- [10] Antonov V.E., Efimchenko V.S., Tkacz M. Phase Transitions in the Water-Hydrogen System at Pressures up to 4.7 kbar // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 779–785.

- [11] Efimchenko V.S., Kuzovnikov M.A., Sakharov M.K., Tkacz M. Crystal structure and composition of hydrogen hydrate C₁ // Abstracts of ICHMS'2009. P. 220–221.
- [12] Wiebe R., Gaddy V.L. The solubility of hydrogen in water at 0, 50, 75 and 100°C from 25 to 1000 atmospheres // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 76–79.
- [13] Lokshin K.A., Zhao Y., He D., Mao W.L., Mao H.-K., Hemley R.J., Lobanov M.V., Greenblatt M. Structure and Dynamics of Hydrogen Molecules in the Novel Clathrate Hydrate by High Pressure Neutron Diffraction // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93(12). P. 125503(1–4).
- [14] Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Klyamkin S.N. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. N. 23. P. 7026–7031.
- [15] Rottger K., Endriss A., Ihringer J., Doyle S., Kuhs W.F. Lattice constants and thermal expansion of H₂O and D₂O ice I_h between 10 and 264 K // Acta Cryst.
 B. 1994. V. 50. P. 644–648
- [16] Kuhs W.F., Bliss D.V., Finney J.L. High-resolution neutron powder diffraction study of ice I_c // J. de Physique C. 1987. V. 48. P. 631–636.
- [17] Fortes A.D., Wood I.G., Alfredsson M., Vocadlo L., Knight K.S. The incompressibility and thermal expansivity of D₂O ice II determined by powder neutron diffraction // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. P. 612–618.
- [18] Londono J.D., Kuhs W.F., Finnrey J.L. Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-recovered samples // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4878– 4888.
- [19] Engelhardt H., Kamb B. Structure of ice IV, a metastable high pressure phase // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5887–5899.
- [20] Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F. The structure of a new phase of ice // Nature. 1998. V. 391. P. 268–270.
- [21] Kamb B., Prakash A., Knobler C. Stucture of ice V // Acta Cryst. 1967. V. 22.
 P. 706–715.

- [22] Kuhs W.F., Finney J.L., Vettier C., Bliss D.V. Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII and VIII by neutron powder diffraction // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3612–3623.
- [23] Hemley P.J., Jephcoat A.P., Mao H.K., Zha C.S., Finger L.W., Cox D.E. Static compression of H₂O-ice to 128 GPa (1.28 Mbar) // Nature. 1987. V. 330. P. 737–740.
- [24] Line C.M.B., Whitworth R.W. A high-resolution neutron powder diffraction study of D₂O ice XI // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 10008–10013.
- [25] Salzmann C.G., Radaelli P.G., Hallbrucker A., Mayer E., Finney J.L. The preparation and structure of hydrogen ordered phases of ice // Science. 2006. V. 311. P. 1758-1761.
- [26] Salzmann C.G., Radaelli P.G., Mayer E., Finney J.L. Ice XV: a new thermodynamically stable phase of ice // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 105701.
- [27] Londono D., Finney J.L., Kuhs W.F. Formation, stability and structure of helium hydrate at high-pressure // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 547–552.
- [28] Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases, 3rd ed // CRC Press. 2007.
- [29] Kurnosov A.V., Manakov A.Yu., Komarov V.Yu., Voronin V.I., Teplykh A.E., Dyadin Yu.A. A New Gas Hydrate Structure // Doklady Physical Chemistry. 2001. V. 381. N. 4–6. P. 303–305. Translated from Doklady Akademii Nauk. 2001. V. 381. N. 5. P. 649–651.
- [30] Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. Газовые гидраты при высоких давлениях // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2003. Т. XLVII. № 3. С. 28–42.
- [31] Bortz M., Bertheville B., Böttger G., Yvon K. Structure of the high pressure phase γ-MgH₂ by neutron powder diffraction // J. Alloys Compd. 1999. V. 287. P. L4-L6.

- [32] Vajeeston P., Ravindran P., Hauback B.C., Fjellvåg H., Kjekshus A., Furuseth S., Hanfland M. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH₂ // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 224102.
- [33] Moriwaki T., Akahama Yu., Kawamura H., Nakano S., Takemura K. Structural Phase Transition of Rutile-Type MgH₂ at High Pressures// J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. N. 7. P. 074603.
- [34] Schimmel H.G., Johnson M.R., Kearley G.J., Ramirez-Cuesta A.J., Huot J., Mulder F.M. Hydrogen diffusion in magnesium metal (α phase) studied by ab initio computer simulations // J. Alloys Compd. 2005. V. 393. P. 1-4.
- [35] Santisteban J.R., Cuello G.J., Dawidowski J., Fainstein A., Peretti H.A., Ivanov A., Bermejo F.J. Vibrational spectrum of magnesium hydride // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 37.
- [36] Schimmel H.G., Johnson M.R., Kearley G.J., Ramirez-Cuesta A.J., Huot J., Mulder F.M. The vibrational spectrum of magnesium hydride from inelastic neutron scattering and density functional theory// Mat. Sci. Eng. 2004. V. B108 P. 38-41.
- [37] Ohba N., Miwa K., Noritake T., Fukumoto A. First-principles study on thermal vibration effects of MgH₂ // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 035102.
- [38] Lasave J., Dominguez F., Koval S., Stachiotti M.G., Migoni R.L. Shell-model description of lattice dynamical properties of MgH₂ // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 7133-7141.
- [39] Hector L.G. Jr., Herbst J.F., Wolf W., Saxe P., Kresse G. Ab Initio thermodynamic and elastic properties of alkaline-earth metals and their hydrides // Physical Review B. 2007. V. 76. P. 014121.
- [40] Zhang L. Wang Ya., Cui T., Li Ya., Li Yi., He Zh., Ma Ya., Zou G. CaCl₂type high-pressure phase of magnesium hydride predicted by ab initio phonon calculations // Physical Review B. 2007.V. 75. P. 144109.
- [41] Moser D., Baldissin G., Bull D.J., Riley D.J., Morrison I., Ross D.K., Oates W.A., Noréus D. The pressure–temperature phase diagram of MgH₂ and isotopic substitution // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 305403.

- [42] Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Efimchenko V.S., Granroth G., Klyamkin S.N., Levchenko A.V., Sakharov M.K., Ren Y. Neutron spectroscopy of magnesium dihydride // J. Alloys Compd. 2011. V. 509S. P. S599– S603.
- [43] Chase M.W., Jr. NIST–JANAF themochemical tables, fourth edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1998. V. 9. P. 1–1951.
- [44] ASM handbook. Vol3: Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International, 1996.
- [45] Xu Yi., Yamazaki M., Villars P. Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 11RH02. National Institute for Materials Science (NIMS) AtomWork. URL: http://crystdb.nims.go.jp/ (Accessed: 30.6.2012)
- [46] Blaschko O., Clemencic R., Weinzierl P., Pintschovius L. Lattice dynamics of β-PdD_{0.78} at 85 K and ordering effects at 75 K // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 1552.
- [47] Rowe J.M., Rush J.J., Smith H.G., Mostoller M., Flotow H.E. Lattice Dynamics of a Single Crystal of PdD_{0.63} // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 1297.
- [48] Ross D.K., Antonov V.E., Bokhenkov E.L., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Tomkinson J. Strong anisotropy in the inelastic neutron scattering from PdH at high energy transfer // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2591.
- [49] Glinka C.J., Rowe J.M., Rush J.J., Rahman A., Sinha S.K., Flotow H.E. Inelastic-neutron-scattering line shapes in PdD_{0.63} // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 488.
- [50] Rahman A., Skold K., Pelizari C., Sinha S.K., Flotow H. Phonon spectra of nonstoichiometric palladium hydrides // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 3630.
- [51] Maradudin A.A. Some effects of point defects on the vibrations of crystal lattices // Rep. Prog. Phys. 1965. V. 28. P. 331.
- [52] Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решётки в гармоническом приближении / М.: Мир, 1965. Пер. с англ., под ред. М.Н. Петрашень.

- [53] Udovic T.J., Rush J.J., Anderson I.S. Local-mode dynamics in YH₂ and YD₂ by isotope-dijution neutron spectroscopy // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 15739.
- [54] Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Markushkin Yu.E., Natkaniec I., Sakharov M.K. Lattice dynamics of α-AlH₃ and α-AlD₃ by inelastic neutron scattering: High-energy band of optical bond-stretching vibrations // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 064302.
- [55] Worderwisch P., Hautecler S., Eckert J. Neutron spectroscopy of localized modes in CeD_{2-x}H_y // J. Alloys Compd. 1997. V. 253–254. P 252.
- [56] Rush J.J., Rowe J.M., Richter D. Dynamics of dilute H in β-phase palladium deuteride: A novel mass defect // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 6102.
- [57] Antonov V.E., Fedotov V.K., Gnesin B.A., Grosse G., Ivanov A.S., Kolesnikov A.I., Wagner F.E. Anisotropy in the inelastic neutron scattering from fcc NiH // Europhys. Lett. 2000 .V. 51. P. 140.
- [58] Baranowski B., Tkacz M., Bujnowski W. Determination of absorptiondesorption isotherms // Roczniki Chem. 1975. V. 49. P. 437–439.
- [59] Manakov A.Yu., Ogienko A.G., Tkacz M., Lipkowski Ja., Stoporev A.S., Kutaev N.V. High-pressure gas hydrates of argon: Compositions and equations of state // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 9564–9569.
- [60] Baranowski B. in: Hydrogen in Metals II / Alefeld G., Völkl J. // Berlin: Springer-Verlag, 1978. V. 2. P. 157–200.
- [61] Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. Toroid type high-pressure device: history and prospects // High Pressure Research 2004. V. 24, No. 3, P. 371–383.
- [62] Antonov V.E. Phase transformations, crystal and magnetic structures of highpressure hydrides of d-metals // J. Alloys Compd. 2002. V. 330-332. P. 110-116.
- [63] Larson A.C., von Dreele R.B. General structure analysis system (GSAS) // Los Alamos National Laboratory Report, LAUR. 2004. P. 86–748.

- [64] Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 210–213.
- [65] Granroth G.E., Kolesnikov A.I., Sherline T.E., Clancy J.P., Ross K.A., Ruff J.P.C., Gaulin B.D., Nagler S.E. SEQUOIA: a newly operating chopper spectrometer at the SNS // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 251. P. 012058.
- [66] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Jana2006. The crystallographic computing system // Institute of Physics, Praha, 2006.
- [67] Strobel T.A., Somayazulu M., Hemley R.J. Phase Behavior of H₂+H₂O at High Pressures and Low Temperatures // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 4898–4903.
- [68] Mills R.L., Liebenberg D.H., Bronson J.C., Schmidt L.C. Equation of state of fluid n-H₂ from P-V-T and sound velocity measurements to 20 kbar // J. Chem. Phys. 1977. V. 66(7). P. 3076-3084.
- [69] Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C. First principles methods using CASTEP // Zeitschrift für Kristallographie. 2005. V. 220(5-6). P. 567.
- [70] Refson K., Clark S.J., Tulip P.R. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 155114.
- [71] Gremaud R., Łodziana Z., Hug P., Willenberg B., Racu A.-M., Schoenes J., Ramirez-Cuesta A.J., Clark S.J., Refson K., Züttel A., Borgschulte A. Evidence for hydrogen transport in deuterated LiBH₄ from low-temperature Raman-scattering measurements and first-principles calculations // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 100301(R).
- [72] Bastide J.-P., Bonnetot B, Létoffé J.-M., Claudy P. Polymorphisme de l'hydride de magnesium soushaute pression // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1215.
- [73] Wicke E., Brodowsky H. in Hydrogen in Metals II / Alefeld G., Völkl J. // Berlin: Springer-Verlag, 1978. V. 2. P. 73.

- [74] Schirber J.E., Morosin B. Lattice constants of β -PdH_x and β -PdD_x with x near 1.0 // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 117.
- [75] Sears V.F. Neutron scattering lengths and cross sections // NeutronNews. 1992. V. 3. P. 29.
- [76] Fukai Y., Yamamoto S., Harada S., Kanazawa M. The phase diagram of the Ni–H system revisited // J. Alloys Compd. 2004. V. 372. P. L4–L5.
- [77] Baranowski B., Bocheńska K. The decomposition pressure of nickel hydride at 25°C // Roczniki Chem. 1964. V. 36. P. 1419–1420.
- [78] Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. Фазовая Т-Р-диаграмма системы Ni-H при температурах до 630°К и давлениях до 18 кбар // ДАН СССР. 1976. Т. 229. С. 391–393.
- [79] Baranowski B. Metal-hydrogen systems in the high pressure range // Z. Phys. Chem. N. F. 1979. V. 114. P. 59–81.
- [80] Tkacz M. Enthalpies of formation and decomposition of nickel hydride and nickel deuteride derived from (p, c, T) relationships // J. Chem. Thermodynamics. 2001. V. 33. P. 891–897.
- [81] Shizuku Y., Yamamoto S., Fukai Y. Phase diagram of the Ni–H system at high hydrogen pressures // J. Alloys Compd. 2002. V. 336. P. 159–162
- [82] Stroka A., Freilich A. Formation of nickel deuteride from nickel and gaseous deuterium // Roczniki Chem. 1970. V. 44. P. 235–237.
- [83] Janko A., Pielaszek J. Lattice spacing determination for the α and β phases of nickel-hydrogen and nickel-deuterium systems // Bull. Acad. Polon. Sci. 1967. V. 15. P. 569–572.
- [84] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в двух томах / Ред. В.П. Глушко // Москва: Изд. Академии наук СССР, 1962.

7. Апробация

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. IX Конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». 22–30 сентября 2006, Туапсе. Устный доклад.

2. XXII Международная конференция «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». 1–6 марта 2007, Эльбрус. Стендовый доклад.

3. X International Conference «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials» ICHMS–2007. September 22–28, Sudak, Crimea, Ukraine. Стендовый доклад.

XXIII Международная конференция «Уравнения состояния вещества».
 Эльбрус, 1–6 марта 2008. Стендовый доклад.

5. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (MH-2008). June 24–28, 2008, Reykjavík, Iceland. Стендовый доклад.

6. Высшие курсы стран СНГ для молодых ученых, аспирантов и студентов старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования наносистем» (СИН-нано). 7–26 июля 2008, Дубна–Москва. Стендовый доклад.

7. Х Юбилейная Конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». 19–28 сентября 2008, Туапсе. Устный доклад.

8. 51-я научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Секция физики твёрдого тела и проблем теоретической физики. 28 ноября 2008, Черноголовка. Устный доклад.

9. XXIV International conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. March 1–6, 2009, Elbrus, Kabardino–Balkaria, Russia. Стендовый доклад.

10. International Conference on Neutron Scattering. May 3–7, 2009, Knoxville, Tennessee, USA. Стендовый доклад.

Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems. July 12–17,
 2009, Lucca, Italy. Стендовый доклад.

12. XI International Conference «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials» ICHMS–2009. 25–31 August, 2009, Yalta, Crimea, Ukraine. Устный и стендовый доклады.

13. VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009). 16–21 ноября 2009, Москва. Устный доклад.

14. JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 "Material Science on Metal Hydrides". 25–26 February, 2010, Нуодо, Јарап. Стендовый доклад.

15. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (MH-2010). 19–23 July, 2010, Moscow, Russia. 2 стендовых доклада.

16. XI Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений". 10-19 сентября 2010, Туапсе. Устный доклад.

17. Международная научная школа для молодежи «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям». 31 октября–4 ноября 2011, Дубна. Устный доклад.

18. Х Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов (РСНЭ-2011). 14–18 ноября 2011, Москва. Стендовый доклад.

19. XII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений". 7-16 сентября 2012, Туапсе. Устный доклад.

20. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (MH-2012). 21–26 October, 2012, Kyoto, Japan. 1 приглашенный, 1 устный и 2 стендовых доклада.

8. Список публикаций

По теме диссертационной работы опубликовано 4 работы в отечественных и зарубежных журналах:

1. Kuzovnikov M.A. Vibrational properties of hydrogen impurity in highpressure palladium deuteride // Сб. «Physics of Extreme States of Matter – 2009». Черноголовка: ИПХФ РАН, 2009. С. 170-173.

2. Antonov V.E., Davydov A.I., Fedotov V.K., Ivanov A.S., Kolesnikov A.I., Kuzovnikov M.A. Neutron spectroscopy of H impurities in PdD: Covibrations of the H and D atoms // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 134302.

3. Efimchenko V.S., Kuzovnikov M.A., Fedotov V.K., Sakharov M.K., Simonov S.V., Tkacz M. New phase in the water-hydrogen system // J. Alloys Compnd. 2011. V. 509S. P. S860–S863.

4. Kuzovnikov M.A., Efimchenko V.S., Filatov E.V., Maksimov A.A., Tartakovskii I.I., Ramirez-Cuesta A.J. Raman scattering study of α -MgH₂ and γ -MgH₂// Solid State Commun. 2013. V. 154. P. 77-80.