

01,11

Спин-решеточная релаксация и подвижность протонов в решетке сплава $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$

© В.С. Касперович¹, Б.Б. Харьков¹, И.А. Рыков¹, С.А. Лавров¹, М.Г. Шеляпина¹,
Ю.С. Чернышев¹, В.И. Чижик¹, Н.Е. Скрыбина², D. Fruchart³, S. Miraglia³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

² Пермский государственный университет,
Пермь, Россия

³ MCMF, Institut Néel, CNRS,
Grenoble, France

E-mail: marinashelyapina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 января 2010 г.
В окончательной редакции 22 июня 2010 г.)

Сплавы Ti–V–Cr являются перспективными материалами для хранения водорода. Они способны поглощать до 3.8 wt.% водорода с варьируемой (в зависимости от состава) в удобном диапазоне температурой выхода водорода. В настоящей работе методами стационарного и импульсного ядерного магнитного резонанса на ядрах 1H выполнены исследования гидрида $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$. Найдено, что атомы водорода находятся в тетраэдрических позициях гранецентрированной кубической решетки. Для интерпретации температурных зависимостей времен релаксации T_1 и T_2 ядер 1H предложена модель, учитывающая обмен между двумя состояниями водорода — подвижным и связанным с решеткой. Предположение о наличии обмена позволило объяснить, в частности, сильное различие значений времен релаксации T_1 и T_2 в высокотемпературной области.

Работа частично поддержана совместным российско-французским грантом РФФИ № 07-08-92168-CNRS_a и грантом Министерства образования и науки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.1/2002).

1. Введение

В последнее время значительно возрос интерес к сплавам на основе титана с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой (структурный тип A2), что обусловлено в первую очередь перспективами их использования в качестве материалов для хранения водорода [1]. Несмотря на сравнительно небольшую сорбционную емкость (до 3.8 wt.%), сплавы Ti–V–Cr удобны тем, что температуру выхода водорода в зависимости от состава можно варьировать в подходящем с точки зрения технических приложений диапазоне. Кроме того, данные сплавы демонстрируют довольно высокую кинетику сорбции водорода.

Для сплавов Ti–V–Cr со структурой A2 характерным является случайное распределение атомов металлов (Ti, V, Cr) по позициям ОЦК-решетки. Как показали нейтронографические исследования *in situ* при формировании гидрида в процессе насыщения дейтерием в этих сплавах наблюдается структурный переход из A2 в A1 — гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу [2], где дейтерий занимает тетраэдрические поры. Данная структурная модель хорошо согласуется с теоретическими расчетами, выполненными в рамках метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении когерентного потенциала [3]. Однако расположение атомов водорода по кристаллографическим позициям до сих пор

остается неясным, так как нейтронографические исследования определяют позиции, занимаемые дейтерием, замещающим водород в структуре сплава. Адсорбционные и десорбционные свойства гидридов, важные для практических приложений, зависят в том числе и от энергий активации диффузии водорода. Для определения позиций водорода и его подвижности наиболее информативным является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Сравнение экспериментальных значений вторых моментов (S_2) линии поглощения ЯМР с вычисленными для возможных моделей размещения водорода по кристаллографическим позициям позволяет найти позиции водорода. Температурные зависимости времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации протонов дают информацию о подвижности водорода. Атомы водорода связаны с кристаллической решеткой и для изменения своей позиции должны преодолеть потенциальный барьер, высота которого характеризуется энергией активации E_a . Величина энергии активации может быть определена из температурных зависимостей времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Основная трудность в построении модели релаксационных процессов в гидридах металлов связана с большой неоднородностью исследуемых объектов. Кроме того, до сих пор неясно, почему в некоторых гидридах времена T_1 , измеренные на разных частотах, в области высоких температур не совпадают друг с другом; по-

чему второй момент, определенный из температурных зависимостей T_1 , на порядок меньше рассчитанного, исходя из структуры кристалла; почему времена спин-спиновой релаксации T_2 в области высоких температур отличаются от T_1 в десятки и более раз.

В настоящей работе для определения позиций водорода были измерены вторые моменты линий 1H . Для нахождения времен корреляций и энергий активации движения водорода в решетке сплава $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ измерены температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 ядер 1H и рассмотрены различные модели релаксационных процессов.

2. Приготовление образцов и исследование структуры

Слиток сплава номинального состава $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ был приготовлен плавкой исходных металлических компонентов высокой чистоты. Плавка проводилась в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным подом. Для того чтобы обеспечить однородность сплава, заготовку переворачивали с последующей переплавкой 3 раза. Образец весом около 20 г был серого цвета с металлическим блеском. Из части полученной заготовки был приготовлен порошок для исследования структуры методом рентгеноструктурного анализа. Структура полученного сплава исследовалась методом порошковой рентгенографии на рентгенодифрактометре Siemens D-5000 в излучении K_{α} -линии кобальта. Представленная на рис. 1 рентгенограмма $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ показывает, что сплав имеет ОЦК-структуру с параметром решетки $a = 0.304(1)$ nm.

Другая часть образца была насыщена водородом в автоклаве при давлении водорода 20 bar. Для активации образец нагревали до температуры 150°C. Оценка количества поглощенного водорода осуществляли взвешиванием образца до и после насыщения водородом. Конечная формула гидрида: $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$. В процессе

насыщения водородом образец превращался в порошок с размерами зерен не более 100 μm , что сравнимо со скин-слоем на частоте 100 MHz в таких материалах. Рентгеноструктурный анализ показал, что после насыщения водородом гидрид $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ имеет ГЦК-структуру (рис. 1) с параметрами решетки $a = 0.428(1)$ nm. Некоторая асимметрия пиков, соответствующих индексам интерференции (200) и (220) в рентгеновском спектре гидрида, может быть отнесена к возможной примеси ОЦК-фазы, однако из оценки интегральных интенсивностей пиков следует, что эта доля мала и ее существование не может оказать влияния на интерпретацию спектров ЯМР. Приготовленные по описанной выше технологии сплавы Ti–V–Cr близкого состава и их гидриды исследовались методом рентгеноструктурного анализа и методом нейтронографии [2]. Эти исследования показали, что в диапазоне температур от 360 до 200 K образцы однофазны, а параметры решетки для $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ совпадают в пределах экспериментальной погрешности с измеренными нами.

3. Методика ЯМР-эксперимента

Для определения позиций водорода и отношения количества подвижного и жестко связанного с решеткой водорода были измерены спектры ЯМР на спектрометре широких линий РЯ-2301 на частотах 24 и 40 MHz при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Регистрация спектров ЯМР осуществлялась с помощью метода дифференциального прохождения через резонанс, амплитуда модуляции составляла 1.2 G. При обработке спектров была использована разработанная нами программа [4], с помощью которой были получены истинные значения амплитуд и ширин линий в спектре ЯМР (без искажений, вызванных модуляцией).

Для определения времен корреляции и энергий активации движения водорода были измерены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 на частотах 14 и 20 MHz в диапазоне температур от 170 до 380 K. Измерения на 14 MHz были выполнены на спектрометре BRUKER SXP 100, а измерения на частоте 20 MHz проводились на изготовленном в лаборатории автоматизированном спектрометре-релаксметре ЭХО-12. Температурная стабилизация была не хуже ± 0.5 K. Время спин-решеточной релаксации определялось по восстановлению ядерной намагниченности после инверсии 180° импульсом. На частоте 20 MHz были измерены температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации методом спинового эха в температурном диапазоне от 260 до 360 K. Во всем температурном диапазоне релаксационные кривые описывались одной экспонентой. Времена T_1 и T_2 определялись с погрешностью не больше 5%.

Для определения сдвига Найта были измерены спектры ЯМР 1H от образца $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ с внешним

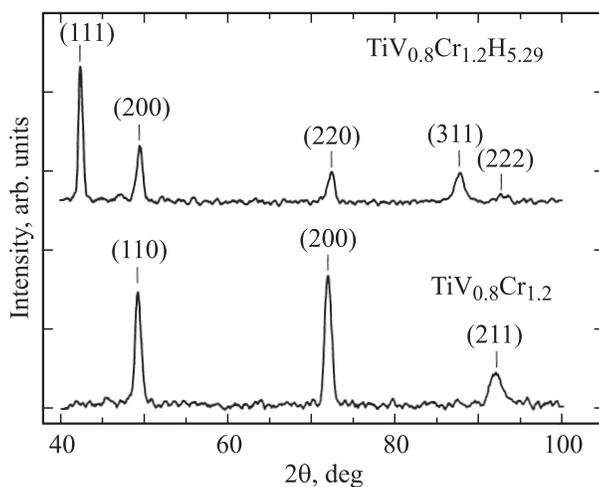


Рис. 1. Рентгеновские спектры сплава $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ до и после насыщения водородом.

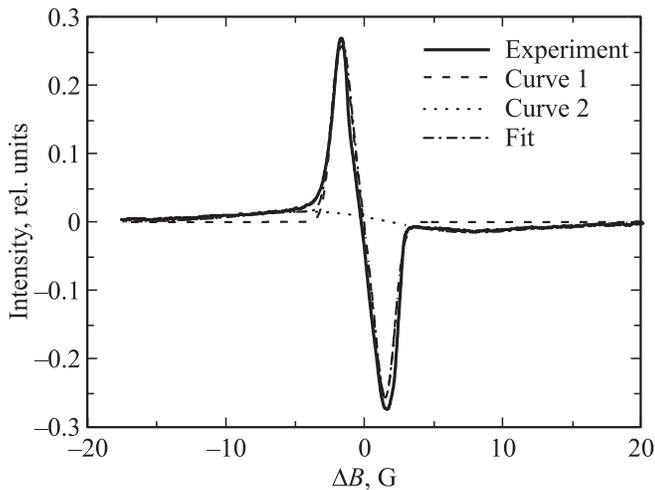


Рис. 2. Аппроксимация спектров ЯМР ^1H при 289 К в гидриде $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{5.29}$ двумя гауссовыми линиями.

эталоном (положение линии определялось относительно резонанса протонов в воде).

Использованная нами аппаратура импульсного ЯМР на относительно низких частотах (14–20 МГц) характеризуется большим „мертвым“ временем t_p приемного тракта релаксометра после воздействия ВЧ-импульсов, которое составляет в наших экспериментах $t_p = 10\text{--}15 \mu\text{s}$. Оценка времени T_2 для широкой компоненты (рис. 2) по данным стационарного метода дает значение $T_2 \sim 7\text{--}10 \mu\text{s}$, поэтому в релаксационных экспериментах сигнал ЯМР обусловлен в основном намагниченностью подвижной фракции водорода, соответствующей узкой компоненте спектра. Сравнение амплитуд импульсных сигналов ЯМР от исследуемого образца и эталона с известным содержанием водорода показало, что экспериментально наблюдаемые доли вкладов в релаксацию от подвижного и связанного с решеткой водорода при комнатной температуре составляют 0.3 и 0.7 соответственно, в то время как оценка на основе стационарного метода дает соотношение 0.4 : 0.6.

Интерпретация полученных зависимостей в гидридах переходных металлов обычно выполняется на основе теории Бломбергена–Персела–Паунда (БПП) [5] с некоторыми модификациями, учитывающими распределение времен корреляции [6,7]. Эта модель изначально была разработана для расчета внутримолекулярного вклада во время спин-решеточной релаксации, когда молекула вращается как целое, а расстояния между атомами не изменяются. Однако при описании диффузионного движения в твердых растворах часто предполагается, что время жизни в определенном состоянии много больше длительности скачка [8]. Тогда существенными являются только начальное и конечное состояния перемещающегося атома. В первом приближении можно считать, что водород движется из одной кристаллографической позиции в другую со среднестатистическим распределением атомов металла и водорода в ближайшем окружении.

При этом количество ядер атомов металла и водорода в ближайшем окружении данного ядра и расстояния до них не изменяются, но изменяются направления радиус-векторов, соединяющих данное ядро с его соседями. В этом случае описание релаксационных процессов, обусловленных трансляционной диффузией, может быть выполнено в рамках теории БПП. Аналогично работам [9–11], посвященным исследованию температурных зависимостей T_1 ядер ^1H в гидридах бинарных сплавов, мы учитывали вклад в релаксацию флуктуирующих магнитных полей, создаваемых магнитными моментами ядер и электронами проводимости.

Из-за низкой естественной распространенности изотопов ^{47}Ti , ^{49}Ti и ^{53}Cr (7.75, 5.51 и 9.5% соответственно) и малых значений магнитных моментов по сравнению с магнитным моментом ядра ванадия их вклад в диполь-дипольное взаимодействие не учитывался. Для проверки наличия парамагнитных атомов в образцах нами были записаны спектры ЯМР протонов на частотах 40 и 24 МГц. Исследования показали, что второй момент широкой компоненты ^1H не зависит от уровня магнитного поля и от температуры в пределах экспериментальной погрешности (табл. 1) и, следовательно, атомы ванадия и хрома не являются парамагнитными. Измерения магнитной восприимчивости, выполненные в лаборатории кристаллографии Национального Центра научных исследований (Гренобль, Франция), также подтверждают этот вывод.

Для определения вклада электронов проводимости в спин-решеточную релаксацию в гидриде $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{5.29}$ мы оценили в рамках модели свободных электронов константу Корринги $K = T_{1e}T$ по измеренному сдвигу Найта σ_K

$$K = \frac{\hbar\gamma_e^2}{4\pi k_B\gamma_1^2\sigma_K^2}, \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π , k_B — постоянная Больцмана, γ_e и γ_1 — гиромангнитные отношения для электронов и ядер соответственно.

Таблица 1. Экспериментальные параметры линий ЯМР ^1H в $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{5.29}$ ($\delta\nu$ — смещение широкой линии относительно узкой, S_2 — второй момент, I_1/I_2 — отношение интегральных интенсивностей узкой и широкой компонент)

T, K	Резонансная частота, МГц	Линия	$\delta\nu, \text{G}$	S_2, G^2	I_1/I_2
298	40	Узкая	2 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.667
	40	Широкая		35 ± 2	
77	40	Узкая	0.9 ± 0.5	0.2 ± 0.1	0.006
	40	Широкая		31 ± 2	
298	24	Узкая	2.4 ± 0.5	0.5 ± 0.1	0.667
	24	Широкая		32 ± 2	

В гидриде $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ сдвиг Найта отрицателен, так как обусловлен в основном d -электронами и составляет с учетом химического сдвига протонов в эталонном образце -60 ± 10 ppm. Тогда константа Корринги $K = 53 \pm 9$ K · s и минимальное значение T_{1e} в температурном диапазоне от 170 до 380 K составляет 250 ms, что свидетельствует о малости вклада электронов проводимости в суммарную релаксацию (см. раздел 4.2). Таким образом, доминирующим вкладом в релаксацию является диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов ядер: водород–водород и водород–ванадий. Тогда в рамках теории БПП скорость спин-решеточной релаксации ядер 1H в $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ может быть определена как

$$T_1^{-1} = T_{1(HH)}^{-1} + T_{1(HV)}^{-1} + T_{1e}^{-1}, \quad (2)$$

где

$$T_{1(HH)}^{-1} = \frac{2}{3} S_{2(HH)} \left(\frac{\tau_{c(HH)}}{1 + \omega_{0H}^2 \tau_{c(HH)}^2} + \frac{4\tau_{c(HH)}}{1 + 4\omega_{0H}^2 \tau_{c(HH)}^2} \right), \quad (3)$$

$$T_{1(HV)}^{-1} = \frac{1}{2} S_{2(HV)} \left(\frac{\tau_{c(HV)}}{1 + (\omega_{0H} - \omega_{0V})^2 \tau_{c(HV)}^2} + \frac{3\tau_{c(HV)}}{1 + \omega_{0H}^2 \tau_{c(HH)}^2} + \frac{6\tau_{c(HV)}}{1 + (\omega_{0H} + \omega_{0V})^2 \tau_{c(HV)}^2} \right), \quad (4)$$

$S_{2(HH)}$ и $S_{2(HV)}$ — вклады во второй момент линии поглощения от диполь-дипольного взаимодействия ядра 1H с соседними ядрами 1H и ^{51}V соответственно, ω_{0H} и ω_{0V} — резонансные частоты ядер водорода и ванадия, $\tau_{c(HH)}$, $\tau_{c(HV)}$ — времена корреляции, характеризующие флуктуации магнитного поля, возникающие за счет диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов протонов между собой и с ядрами ванадия соответственно.

Температурная зависимость времен релаксации определяется в основном температурной зависимостью времен корреляции. При интерпретации экспериментальных данных была использована активационная модель движения, которая во многих случаях дает хорошие результаты (см., например [12]). Тогда

$$\tau_{c(HH,HV)} = \tau_{0(HH,HV)} \exp(E_{0(HH,HV)}/RT), \quad (5)$$

где $E_{a(HH,HV)}$ — энергия активации движения водорода относительно других ядер водорода или ванадия, R — газовая постоянная, а τ_0 — предэкспоненциальный множитель.

Для расчета второго момента S_2 использовалась формула Ван Флека для поликристалла, которая может быть

найдена, например, в [13]

$$S_2 = S_{2(HH)} + S_{2(HV)} \\ = \frac{3\mu_H^2}{5N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij}^{-6} + \frac{4\mu_V^2}{15N} \sum_{i=1}^N \sum_k^N r_{ik}^{-6}, \quad (6)$$

где μ_H — магнитный момент ядра 1H , μ_V — магнитный момент ядра ^{51}V , N — число неэквивалентных атомов водорода в элементарной ячейке, r_{ij} и r_{ik} — радиус-векторы, соединяющие протоны между собой и с ядрами ванадия соответственно.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Форма линии ЯМР 1H . На рис. 2 приведен пример спектра ЯМР ядер 1H , измеренного стационарным методом на частоте 40 MHz при $T = 293$ K. Было получено, что при комнатной температуре спектр ЯМР состоит из двух линий гауссовой формы: широкой, характеризующей водород, жестко связанный с решеткой, и узкой, обусловленной подвижным водородом, причем отношение интегральных интенсивностей узкой и широкой компонент составляет примерно 0.4 : 0.6.

При температуре жидкого азота, когда движение заморожено, в спектре на фоне интенсивной широкой компоненты присутствуют следы узкой компоненты, о чем свидетельствует характерный излом в области быстрого изменения производной линии поглощения. Он наблюдался на всех спектрах, измеренных при температуре 77 K. Это означает, что либо в сплаве существуют выделенные области со слабым диполь-дипольным взаимодействием, т.е. области, где магнитные ядра расположены сравнительно далеко друг от друга, либо часть атомов водорода сохраняет свою подвижность и при низких температурах.

Измерения спектров ЯМР 1H на частоте 24 и 40 MHz показали, что ширина широкой компоненты не зависит от уровня магнитного поля. В табл 1 приведены параметры аппроксимации, полученные при усреднении не менее 10 спектров.

Для определения позиций водорода в жесткой решетке экспериментальные вторые моменты линий поглощения сравнивались с рассчитанными по формуле (6). Поскольку в $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ атомы металлов случайным образом распределены по позициям решетки, при расчете вторых моментов мы учли вероятность нахождения i атомов ванадия (или водорода) в ближайшем окружении атома водорода для равновероятного распределения атомов в решетке. Так, например, если в ближайшем окружении водорода согласно структурным данным может находиться N атомов металла (V, Cr, Ti), то вероятность найти в ближайшем окружении i атомов ванадия будет

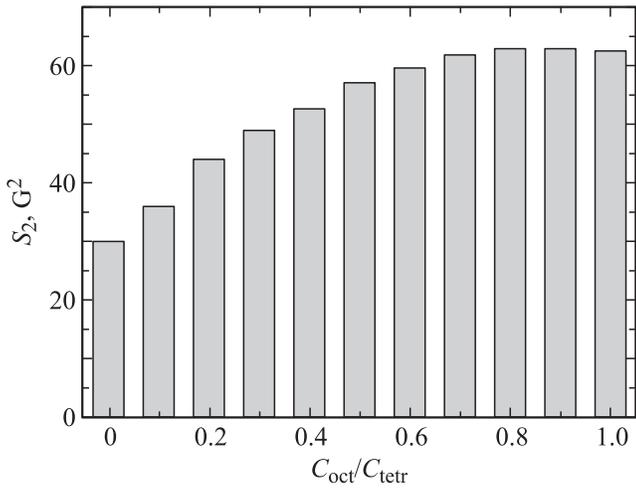


Рис. 3. Зависимость второго момента от отношения числа занятых водородом октаэдрических позиций к числу занятых тетраэдрических позиций.

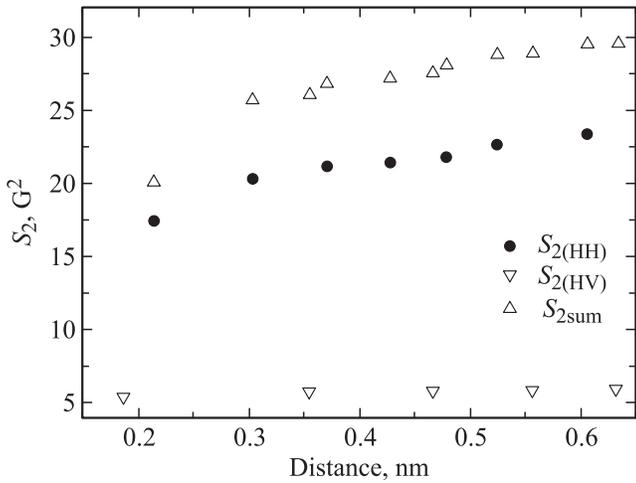


Рис. 4. Зависимость вторых моментов $S_{2(HH)}$, $S_{2(HV)}$, S_{2sum} от расстояния в случае, когда атомы водорода занимают только тетрагональные позиции.

описываться биномиальным распределением

$$P_i = \binom{N}{i} (1-x)^{N-i} x^i, \quad (7)$$

где x — доля атомов ванадия, приходящаяся на одну формульную единицу, которая в случае, когда водородом частично заняты и тетраэдрические и октаэдрические позиции, записывается в форме MeH_2yH_z ; Me — металл, y — доля атомов водорода в тетраэдрической позиции, z — доля Н в октаэдрической позиции. Тогда для ванадия в сплаве $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ получаем $x = 0.8/3$, $2y + z = 5.29/3$.

Для расчета вероятности распределения атомов водорода в ближайшем окружении по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям по формуле (7) N — число ближайших к данному атому водорода октаэдрических

или тетраэдрических позиций, а x соответственно равно y и z .

Суммирование проводилось в сфере радиусом 1 nm, при этом считалось, что распределение водорода в каждой следующей координационной сфере не зависит от распределения в предыдущей. Расчет S_2 выполнялся для двух возможных размещений атомов водорода по позициям: 1) только в тетраэдрической позиции, 2) в тетраэдрической и октаэдрической позициях. Для последнего случая второй момент рассчитывался для различных отношений доли водорода в октаэдрической позиции C_{oct} к доле водорода в тетраэдрической позиции $C_{tetr} = (1.76 - C_{oct}/2)$ (рис. 3).

Из сравнения рис. 3 с экспериментальным значением второго момента, приведенным в табл. 1, видно, что согласие достигается, когда водород находится в основном в тетраэдрических позициях: доля занятых октаэдрических позиций меньше 0.1. Графики зависимости вкладов во второй момент для протонов $S_{2(HH)}$ и ванадия $S_{2(HV)}$, а также суммарного второго момента S_{2sum} от расстояния между ядрами для тетраэдрических позиций водорода приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, основной вклад во второй момент дают протоны, расположенные в узлах, ближайших к ядру водорода, для которого он вычисляется. Вклад от ядер ванадия является существенным, только если они находятся в ближайшем окружении ядра водорода, но и тогда он значительно меньше вклада от протонов.

4.2. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. На рис. 5 представлены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации, измеренные на частотах 14 и 20 MHz. Минимум T_1 соответствует 255 K для частоты 14 MHz и с повышением частоты смещается в область высоких температур. Отметим, что зависимости $T_1(1/T)$ для разных частот не

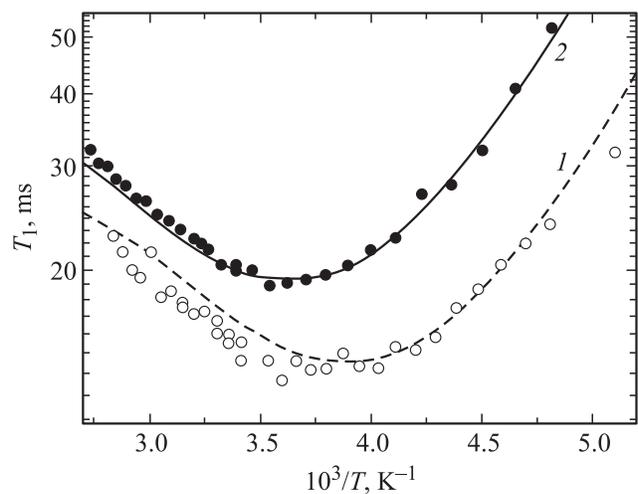


Рис. 5. Зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 от обратной температуры в $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ на частотах 14 (1) и 20 MHz (2). Точки — эксперимент, линии — аппроксимация для модели 3.

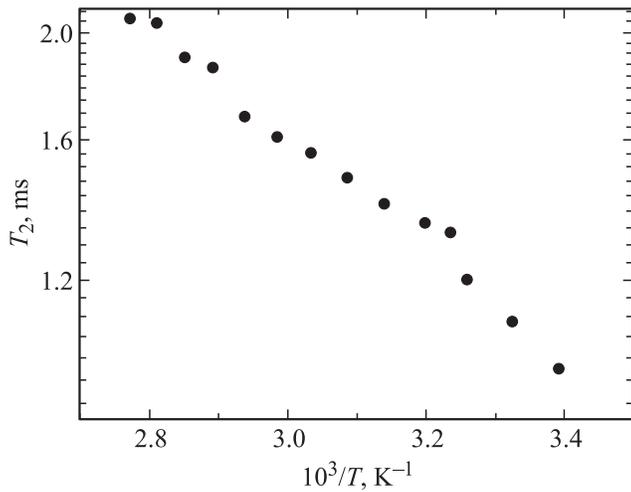


Рис. 6. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от обратной температуры на частоте 20 МГц.

совпадают в высокотемпературной области, где должно выполняться условие $\omega_0\tau_c \ll 1$. Такое поведение отличается от частотных зависимостей, описываемых в рамках простой изотропной модели БПП, однако типично для подобных систем (см., например, [9,10]).

На рис. 6 представлена температурная зависимость T_2 , измеренная на частоте 20 МГц. Как видно из рис. 6, T_2 относительно слабо зависит от температуры. Следует отметить, что согласно модели БПП в высокотемпературной области зависимости T_1 и T_2 должны совпадать. Однако в $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ значения T_2 ядер водорода на порядок меньше T_1 . Аналогичное соотношение было получено, например, и в работе [14] для времен релаксации ядер 1H в $VH_{0.59}$, однако оно осталось необъясненным.

5. Обсуждение

Как видно из графиков, представленных на рис. 5, минимум экспериментальной температурной зависимости T_1 достаточно широк. Попытка аппроксимировать температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации в рамках модели БПП, формулы (2)–(4), с соотношением $\tau_{c(HH)} = 0.5\tau_{c(HV)}$, как это делается во многих работах (см., например, [14]), посвященных исследованию гидридов бинарных сплавов, не приводит к хорошему согласию с экспериментом. Поэтому мы использовали модель, в которой времена корреляции $\tau_{c(HH)}$, $\tau_{c(HV)}$ подбирались так, чтобы получить хорошее согласие с экспериментом, а значения $S_{2(HH)}$ и $S_{2(HV)}$ первоначально брались из расчетов, проведенных по формуле (6) с учетом равновероятного распределения протонов по тетраэдрическим позициям. Однако для получения хорошего согласия с экспериментом оказалось необходимым варьировать и значения $S_{2(HH)}$, $S_{2(HV)}$. При этом количество варьируемых параметров возрастает и решение получается неоднозначным.

Для получения однозначных результатов мы предположили, что времена корреляции для взаимодействия $^1H-^1H$ должны быть меньше, чем для взаимодействия $^1H-^{51}V$. В этом случае удалось удовлетворительно аппроксимировать температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации, однако значения второго момента оказались в 4 раза меньше экспериментально измеренных (табл. 2, модель 1).

Поэтому нами была рассмотрена модель 2, в которой, чтобы уменьшить количество варьируемых параметров, учитывался только вклад диполь-дипольного взаимодействия $^1H-^1H$, так как вклад во второй момент от протонов в 5 раз больше, чем от взаимодействия с ядрами ванадия. Поскольку гидриды $Ti-V-Cr$ являются неупорядоченными твердыми растворами, в них можно ожидать распределение времен корреляций и энергий активации. Следуя работе [15], для расчета скоростей релаксации мы использовали следующие формулы:

$$\frac{1}{T_1} = \int F(Z) \frac{2}{3} S_{2(HH)} \times \left(\frac{\tau_{c(HH)}}{1 + \omega^2\tau_{c(HH)}^2} + \frac{4\tau_{c(HH)}}{1 + 4\omega^2\tau_{c(HH)}^2} \right) dZ, \quad (8)$$

где $F(Z)$ — функция распределения времен корреляции и энергий активации

$$F(Z) = \frac{1}{\beta_1\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Z^2}{\beta_1^2}\right),$$

$$Z = \ln \frac{\tau_{c(HH)}}{\tau_{m(HH)}}, \quad (9)$$

$\tau_{m(HH)}$ — медиана логарифмического нормального распределения $\tau_{c(HH)}$, определяемая через медиану $E_{a(HH)}$ распределения энергии активации

$$\tau_{m(HH)} = \tau_{0(HH)} \exp\left(\frac{E_{a(HH)}}{RT}\right) \text{ и } \beta_1^2 = \beta_0^2 + \left(\frac{\beta_E}{RT}\right)^2, \quad (10)$$

β_E и β_0 — параметры, определяющие ширину распределения энергии активации и предэкспоненциального множителя соответственно. Эта модель позволяет объяснить различие T_1 , измеренных на разных частотах в области высоких температур. Результаты аппроксимации представлены в табл. 2 (модель 2). Однако значение второго момента, полученное при такой аппроксимации, в 3 раза меньше экспериментального.

Поэтому мы рассмотрели третью модель, в которой по-прежнему учитывался только вклад протонов в спин-решеточную релаксацию, однако предполагалось, что водород находится в двух состояниях: связанном с решеткой и подвижном, и между этими состояниями происходит постоянный обмен, что характерно для гетерогенных сред, где присутствуют несколько фаз. В гидриде $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$, как показали исследования, проведенные стационарным методом, широкая линия сдвинута

Таблица 2. Параметры аппроксимации температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации (ширина распределения β_0 для модели 2 составляет 0,3, а E_a и τ_0 — медианы распределения)

Модель	Вклад	E_a , kJ/mol	τ_0 , 10^{-11} s	$\tau_c^{300\text{K}}$, 10^{-9} s	S_2 , G ²
1	H–H	13.1 ± 0.5	1.1 ± 0.1	2.3 ± 0.1	6.3 ± 0.5
	H–V	10.5 ± 0.5	18 ± 1	9.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2
2	H–H	11.9 ± 0.5	3.0 ± 0.1	3.5 ± 0.1	10 ± 1
3	Подвижный H	12.4 ± 0.5	2.2 ± 0.1	3.2 ± 0.1	28 ± 1
	Связанный H	12.4 ± 0.5	520 ± 50	740 ± 70	

относительно узкой, что свидетельствует о наличии по крайней мере двух магнитно-неэквивалентных протонов, между которыми может происходить обмен. Следует отметить, что обмен может быть как физическим, так и спиновым (спиновая диффузия).

Хорошо известно (см., например, [12]), что при наличии обменных процессов в двухфазной системе (a, b) экспериментально наблюдаемые релаксационные функции $F_{1,2}(t)$ для продольной и поперечной компонент намагниченности зависят от соотношения времен релаксации ($T_{1,2,a}, T_{1,2,b}$) и времен жизни частиц (τ_a, τ_b) в этих фазах. В условиях медленного обмена ($\tau_a \gg T_{1,2,a}, \tau_b \gg T_{1,2,b}$) каждая фаза проявляется независимо и для $F_{1,2}(t)$ имеет место соотношение

$$F_{1,2}(t) = p_a \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2,a}}\right) + p_b \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2,b}}\right), \quad (11)$$

где p_a и p_b — относительные доли содержания намагниченности в каждой из фаз, причем $p_a + p_b = 1$. Процесс обмена является температурно-зависимым, поэтому при достаточно высокой температуре может наступить условие быстрого обмена: ($\tau_a \ll T_{1,2,a}, \tau_b \ll T_{1,2,b}$). В этом случае экспериментально наблюдается усредненная релаксационная функция

$$F_{1,2}(t) = \exp\left(-t \left(\frac{p_a}{T_{1,2,a}} + \frac{p_b}{T_{1,2,b}}\right)\right). \quad (12)$$

Отметим, что при условии $T_1 \gg T_2$ может иметь место ситуация, когда для продольной релаксации реализуется условие быстрого обмена ($\tau_a, \tau_b \ll T_{1,a}, T_{1,b}$), в то время как для поперечной компоненты $\tau_a, \tau_b \gg T_{2,a}, T_{2,b}$. В случае промежуточного по скорости обмена функция $F_{1,2}(t)$ имеет вид (11), однако вводятся величины $p'_a, p'_b, T'_{1,2,a}, T'_{1,2,b}$, которые обычно называют „кажущимися“. Они зависят сложным образом от истинных значений $p_a, p_b, T_{1,2,a}, T_{1,2,b}$, а также от τ_a, τ_b . Эта модель позволила получить хорошее согласие между экспериментально наблюдаемыми и вычисленными температурными зависимостями времен спин-решеточной релаксации T_1 для обеих частот. При этом оказывается, что доля подвижного водорода не зависит от температуры и составляет 0.3 ± 0.1 , а величина второго момента равна $28 \pm 1 \text{ G}^2$, что согласуется со значениями,

полученными стационарным методом (см. раздел 4.1). Результаты аппроксимации изображены на рис. 5 и приведены в табл. 2.

Для процесса спин-спиновой релаксации условие быстрого обмена не выполняется (об этом свидетельствует наличие узкой и широкой линий в спектре, рис. 2). Поэтому интерпретация данных по T_2 требует рассмотрения более сложных ситуаций, учитывающих случаи промежуточного и медленного обмена. Соответствующие исследования в этом направлении проводятся в настоящее время.

6. Заключение

Исследования гидрида $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{H}_{5.29}$ стационарным и импульсным методами ЯМР ^1H показали, что атомы водорода находятся в основном тетраэдрических позициях ГЦК-решетки. Большая часть водорода жестко связана с решеткой, однако около 30% имеет высокую подвижность.

С целью изучения подвижности водорода в решетке неупорядоченного сплава $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}$ были проведены измерения температурных зависимостей времен релаксации ядер ^1H T_1 и T_2 . Для интерпретации полученных результатов были использованы три модели релаксации. Наиболее обоснованной представляется модель, учитывающая возможность обмена между подвижным и связанным с решеткой водородом. Полученные с ее помощью значения времен корреляции и энергии активации для подвижного водорода согласуются с результатами, полученными при исследованиях гидридов бинарных сплавов [9,14,15].

Список литературы

- [1] E. Akiba, H. Iba. *Intermetallics* **6**, 461 (1998).
- [2] S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina. *J. Alloys Comp.* **442**, 49 (2007).
- [3] М.Г. Шеляпина, В.С. Касперович, Н.Е. Скрябина, D. Fruchart. *ФТТ* **49**, 385 (2007).
- [4] И.А. Рыков. 5-я Зимняя молодежная школа-конференция „Магнитный резонанс и его приложения“. Санкт-Петербург, Россия (2008). С. 168.

- [5] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound. *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [6] D.W. McCall, D.C. Douglass, E.W. Anderson. *J. Chem. Phys.* **30**, 1272 (1959).
- [7] H. Pfeifer. *Nuclear magnetic resonance and relaxation of molecules adsorbed on solids / NMR — basic principles and progress.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1972). V. 7. P. 53.
- [8] Ф. Зейтц. *Современная теория твердого тела* ГИТТЛ, М.; Л. (1949). С. 736.
- [9] T. Ueda, S. Hayashi, K. Hayamizu. *Phys. Rev. B* **48**, 5837 (1993).
- [10] A.L. Buzlukov, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, E.Yu. Medvedev, V.I. Voronin, I.F. Berger. *Phys. Met. Metall.* **107**, 73 (2009).
- [11] A.V. Skripov, K. Ulrich, F. Grinberg, A.V. Soloninin, A.L. Buzlukov. *J. Alloys Comp.* **475**, 16 (2009).
- [12] В.И. Чижик. *Ядерная магнитная релаксация.* СПбГУ (2000). С. 254.
- [13] *Квантовая радиофизика / Под ред. В.И. Чижика.* СПбГУ (2009). С. 243.
- [14] S. Hayashi, K. Hayamizu, O. Yamamoto. *J. Chem. Phys.* **76**, 4392 (1982).
- [15] S. Hayashi. *J. Solid. State Chem.* **170**, 82 (2003).