

Колебания атомов водорода в аморфном $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$

© П.П. Паршин, М.Г. Землянов, А.В. Иродова, В.В. Сумин*

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

* Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 24 октября 1997 г.)

Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов проведено исследование атомной динамики аморфизованного при гидрировании $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$, восстановлен спектр колебаний атомов водорода. Показано, что спектральное распределение тепловых возбуждений можно представить состоящим из двух полос, средние энергии которых совпадают с энергиями колебаний атомов водорода в бинарных гидридах NiH и PrH_x . Полученный результат согласуется с предложенной ранее структурной моделью водородной аморфизации.

Хотя явление аморфизации некоторых интерметаллических соединений при реакции их с водородом известно довольно давно [1], его природа и механизм до недавних пор оставались неясными. Очевидно, что прогресс в этом вопросе следует ожидать на пути исследования структуры и динамики аморфных гидридов, образующихся в результате таких реакций, поскольку здесь может быть получена информация как об атомном строении этих систем, так и об особенностях межатомного взаимодействия в них. Структурные аспекты водородной аморфизации рассмотрены нами ранее [2,3]. В работе [2] методом рентгеновской дифракции изучена последовательность фазовых превращений в системе $\text{PrNi}_2\text{-H}$ при переходе от кристаллического к аморфному состоянию. В работе [3] методом дифракции нейтронов исследована атомная структура аморфного гидрида $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$ и предложена модель водородной аморфизации гидридов. В настоящей работе представлены результаты исследования динамики атомов водорода в $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$, выполненного с помощью неупругого рассеяния нейтронов.

Образец весом 40 г был синтезирован по методике, аналогичной [2] при температуре 300 К. Состав по водороду определялся по количеству газа, поглощенного в процессе реакции. На рентгенограмме образца (рис. 1) брэгговские пики полностью отсутствуют, и наблюдается лишь слабая модуляция фона. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов выполнены при комнатной температуре на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М [4], установленном на импульсном реакторе ИБР-2. Использовался светосильный вариант энергетического анализа рассеянных нейтронов, когда в качестве анализатора применяется только охлаждаемый азотом фильтр из поликристаллического бериллия. В этих условиях энергетическое разрешение прибора составляло 16% (19 meV) на энергии 120 meV. Измеренные спектры по времени пролета для четырех различных углов рассеяния (после вычета фона кассеты образца и поправки на спектр падающих нейтронов) обрабатывались в некогерентном однофононном приближении, а вклад многофононных процессов рассеяния учитывался в гауссовом приближении [5]. Поправка на тепловой фактор Дебая-Уоллера проводилась по самосогласованной итерационной процедуре с использованием эксперимен-

тально полученного спектра. В результате для аморфного гидрида $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$ был восстановлен обобщенный (нейтроно-взвешенный) [6] спектр колебательных состояний кристаллической решетки $G(E) \sim \sum \sigma_i/M_i g_i(E)$, где σ_i , M_i и g_i — сечение рассеяния нейтронов, атомная масса и парциальный спектр колебаний для атомов i -го сорта, а суммирование проводится по всем атомам в формульной единице. Вследствие очень большой величины сечения некогерентного рассеяния нейтронов на водороде (80 barn, в то время как типичные для металлов величины порядка нескольких barn) и малой массы атомов водорода, функция $G(E)$ фактически является спектральным распределением колебаний атомов водорода в исследованном образце.

Спектр колебаний (рис. 2) состоит из двух частей. Низкоэнергетическая (до 30 meV) преимущественно связана с колебаниями атомов водорода, которые осуществляются синфазно с колебаниями тяжелых атомов металла (акустические ветви), а высокоэнергетическая — с колебаниями атомов водорода в противофазе с атомами металла (оптические ветви). Малая величина плотности колебательных состояний в акустической части спектра свидетельствует о слабом участии водорода в колебаниях на этих энергиях. С точки зрения выяснения особенностей Me-H-взаимодействия наибольший интерес представляет высокоэнергетическая полоса колебаний. В дальнейшем при обсуждении полученных результатов речь будет идти только об оптической части спектра, средняя энергия которой составляет 121 meV.

Обращает на себя внимание большая ширина полосы оптических колебаний — 96 meV, заметно превышающая величины, типичные для гидридов кристаллических фаз Лавеса. Так, для $\text{ZrV}_2\text{H}_{3.37}$ она составляет 60 meV, а для $\text{ZrV}_2\text{H}_{4.23}$ — 74 meV [7] и обусловлена анизотропией ближайшего окружения, а также значительным H-H-взаимодействием. Существенное увеличение ширины спектра оптических колебаний атомов водорода также имеет место в традиционных аморфных гидридах (см., например, [8]), где исходный аморфный сплав получается закалкой из расплава. Столь большая ширина обусловлена, с одной стороны, разбросом межатомных расстояний в аморфных системах, а с другой, возможно и большим, чем в кристаллических системах, H-H-взаимодействием.

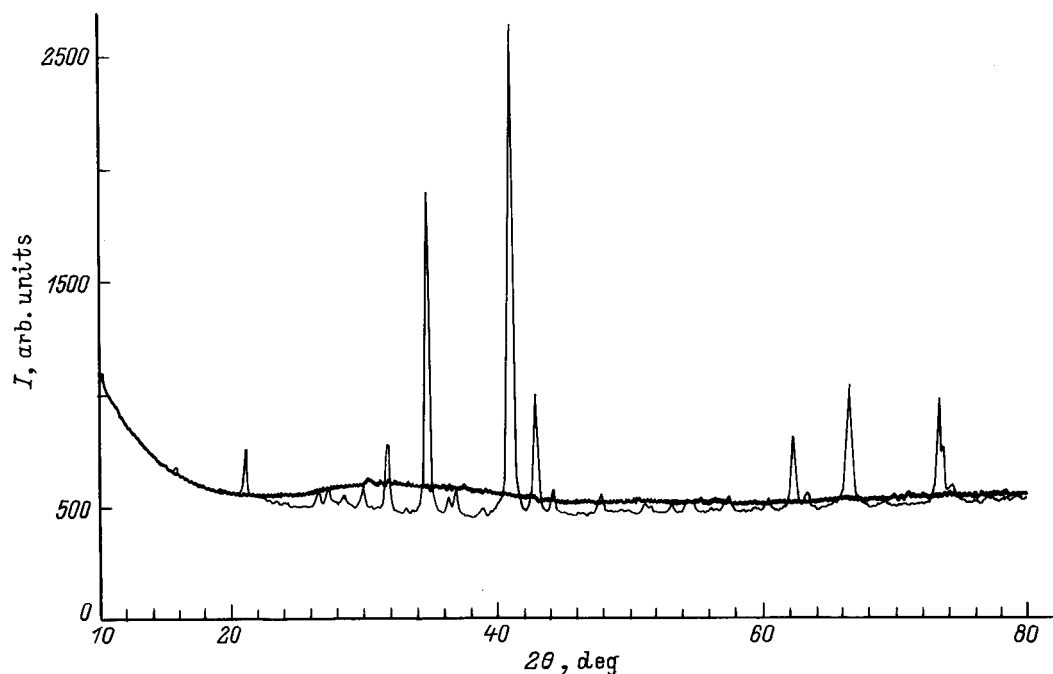


Рис. 1. Рентгенограмма гидрида $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$. Некогерентный фон вычтен (см. [3]). Сплошной линией показана рентгенограмма исходного интерметаллида PrNi_2 .

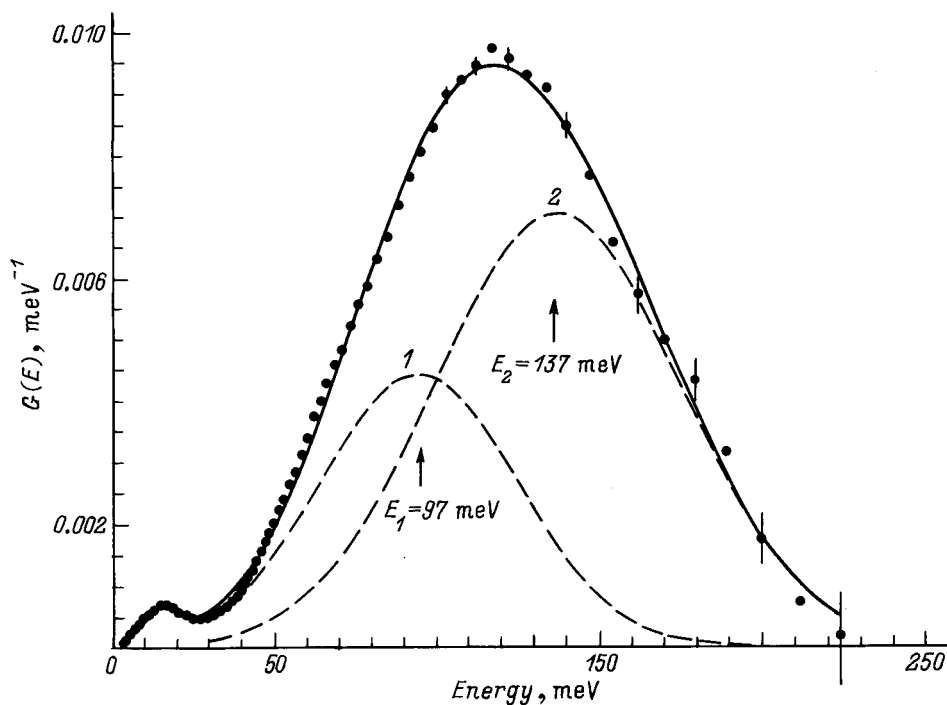


Рис. 2. Спектр колебаний атомов водорода в аморфном $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$ (точки) и аппроксимация оптической части спектра двумя гауссовыми кривыми (сплошная линия). Штриховыми линиями обозначены полосы спектра оптических колебаний.

В простейшем случае можно представить два варианта динамического поведения атомов водорода в рассматриваемой системе: 1) водород в среднем одинаково взаимодействует с атомами Pr и Ni ("серый" атом металла);

2) взаимодействие с атомами Pr и Ni различно. Тогда в первом варианте можно ожидать, что полоса оптических колебаний будет состоять из одного максимума, а во втором — из двух, которые отвечают взаимодействию

Параметры полос спектра оптических колебаний атомов водорода в аморфном $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$: E_1 и E_2 — средние энергии (meV); ΔE_1 и ΔE_2 — ширины на половине высоты (meV), S_1 и S_2 — площади под спектральными полосами, R_p и R_{wp} — профильный и взвешенный профильный факторы недовостерности. Интегральные характеристики спектра колебаний атомов водорода при $T = 293 \text{ K}$: $\langle E \rangle$ — средняя энергия колебаний (meV), $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат тепловых смещений (Å^2)

| Аппроксимация одной гауссовой кривой | | | | | Аппроксимация двумя гауссовыми кривыми | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-----------------|---------------------|-----------------------|--|--------------|-------------|--------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| E_1 | ΔE_1 | S_1 | $\langle E \rangle$ | $\langle u^2 \rangle$ | E_1 | ΔE_1 | E_2 | ΔE_2 | S_1 | S_2 | $\langle E \rangle$ | $\langle u^2 \rangle$ |
| 121 ± 2 | 96 ± 4 | 0.99 ± 0.02 | 62 ± 2 | 0.035 ± 0.002 | 97 ± 2 | 72 ± 3 | 137 ± 3 | 89 ± 4 | 0.34 ± 0.02 | 0.67 ± 0.04 | 63 ± 2 | 0.030 ± 0.002 |
| $R_p = 6.18\%$, $R_{wp} = 10.08\%$ | | | | | $R_p = 3.78\%$, $R_{wp} = 4.82\%$ | | | | | | | |

водорода с Pr и Ni. Экспериментальный спектр оптических колебаний атомов водорода был аппроксимирован одной и двумя (рис. 2) гауссовыми кривыми, причем для каждой кривой варьировались три параметра (амплитуда, положение и ширина). Результаты аппроксимации представлены в таблице, где также приводятся значения профильного (R_p) и взвешенного профильного (R_{wp}) факторов недовостерности [9]. Спектр оптических колебаний заметно лучше описывается двумя гауссовыми кривыми ($R_{wp} = 4.8\%$), нежели чем одной ($R_{wp} = 10.08\%$) и, следовательно, может рассматриваться как состоящий из двух полос. Средняя энергия первой полосы $E_1 = 97 \text{ meV}$ (см. таблицу) близка к средней энергии оптических колебаний атомов водорода в октаэдрических междоузлиях бинарного кристаллического гидрида никеля ($E = 94 \text{ meV}$ для $\text{NiH}_{0.8}$ [10] и $E = 100 \text{ meV}$ для $\text{NiH}_{0.4}$ [11]), а энергия второй полосы $E_2 = 137 \text{ meV}$ — к средней энергии колебаний водорода в тетраэдрических междоузлиях гидрида $\text{PrH}_{2.8}$ ($E = 130 \pm 5 \text{ meV}$ [12]). Таким образом, первая полоса отвечает взаимодействию водорода с атомами никеля, а вторая — с атомами празеодима. Из соотношения площадей под этими спектральными полосами $S_2/S_1 = 1.97$ (см. таблицу) можно заключить, что вблизи атомов празеодима локализовано почти вчетверо большее количество атомов водорода, чем вблизи атомов никеля, что согласуется с различием гидридообразующих свойств для празеодима (максимальный состав гидрида PrH_3) и никеля (максимальный состав гидрида NiH).

В работах [2,3] было показано, что со структурной точки зрения аморфизованный гидрид $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$ можно рассматривать как твердый раствор внедрения на основе сильно искаженной решетки исходного интерметаллида PrNi_2 . Атомы водорода локализованы в нем таким образом, что средние расстояния Me–H сохраняются такими же, как и в бинарных гидридах PrH_x и NiH . Связи между атомами Pr и Ni разорваны, и на атомном уровне фактически реализуются бинарные гидриды.

Корреляция между величиной расстояния Me–H и средней энергией полосы оптических колебаний водорода в кристаллических гидридах хорошо известна [13,14]. Предположим, что такая же корреляция имеет место и в аморфных гидридах. Тогда совпадение средних энергий полос оптических колебаний в аморфном $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$ с энергиями колебаний атомов водорода в бинарных гидридах празеодима и никеля, свидетельствует о том, что

в аморфном $\text{PrNi}_2\text{H}_{3.6}$ средние расстояния Pr–H и Ni–H близки по своей величине к расстояниям в соответствующих бинарных гидридах. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают на уровне силового межатомного воздействия структурную модель водородной аморфизации, развитую в [2,3].

В заключение авторы выражают благодарность Г.В. Ласковой за рентгенофазовый анализ образцов и В.Г. Федорову за помощь в подготовке эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-05988) и Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" по направлению "Нейтронные исследования конденсированных сред" (проект 96102).

Список литературы

- [1] D. Shaltiel, J. Less-Comm. Met. **62**, 407 (1978).
- [2] А.В. Иродова, О.А. Лаврова, Г.В. Ласкова, П.П. Паршин, А.Л. Шилов. ФТТ **38**, 1, 277 (1996).
- [3] А.В. Иродова, И.Н. Гончаренко, П.П. Паршин, Р. Беллисан. ФТТ **38**, 6, 1679 (1996).
- [4] Г. Балуга, А.В. Белушкин, С.И. Брагин, Т. Залески, М.З. Ишмухаметов, И. Натканец, В. Олейчик, Я. Павелчик. Препринт ОИЯИ-Р13-84-242. Дубна (1984).
- [5] В.Ф. Турчин. Медленные нейтроны. М. (1963). 372 с.
- [6] W. Marshall, S. Lovesey. Theory of Thermal Neutron Scattering. Clarendon. Oxford (1971).
- [7] P.P. Parshin, M.G. Zemlyanov. Z. Phys. Chem. NF **164**, 1095 (1989).
- [8] J.J. Rush, J.M. Rowe, A.J. Maeland. J. Phys. F: Metal Phys. **10**, L283 (1980).
- [9] J. Rodriguez-Carvajal. Physica **B192**, 55 (1993).
- [10] J. Eckert, C.F. Majkrzak, L. Passell, W.B. Daniels. Phys. Rev. **B29**, 3700 (1984).
- [11] R. Wisniewski, R. Dimitrova, I. Natkaniec, J. Wasicki. Solid State Commun. **54**, 1073 (1985).
- [12] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, М.Е. Кост, А.Ю. Румянцев, Н.А. Черноплеков. ФТТ **22**, 2, 472 (1980).
- [13] П.П. Паршин, М.Г. Землянов, М.Е. Кост, А.Ю. Румянцев, Н.А. Черноплеков. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **14**, 9, 1653 (1978).
- [14] D.K. Ross, P.F. Martin, W.A. Oates, R. Knoda Bakhsh. Z. Phys. Chem. NF **114**, 221 (1979).