

АНГАРМОНИЗМ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА В RhH

**Антонов В.Е.^{*}, Антонова Т.Е., Федотов В.К., Гнесин Б.А.,
Иванов А.С.⁽¹⁾, Колесников А.И., Сагоян Л.И.**

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

⁽¹⁾ Институт Лауэ-Ланжевена, 38042 Гренобль, Франция

^{*} Факс: 7 096 524 9701, E-mail: antonov@issp.ac.ru

Введение

Гидриды переходных металлов VI–VIII групп имеют плотноупакованную подрешетку металла с *гцк* (γ), *гну* (ϵ) или *двойной гну* (ϵ') структурой, в которой водород занимает октаэдрические междоузлия [1]. Заполнение всех октаэдрических междоузлий соответствует атомному отношению водород/металл $x = 1$. Динамика решетки большинства моногидридов, синтезированных к настоящему времени, уже изучена методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) (см. [2–4] и ссылки в этих статьях). В данной работе приведены результаты НРН исследования гидрида γ -RhH.

Результаты и обсуждение

Образец RhH весом 0.9 г был получен выдержкой фольги 99.99% Rh толщиной 0.1 мм при давлении водорода 7 ГПа и температуре 325°C в течение 24 час с последующим охлаждением до 100 К в ячейке высокого давления. Методика гидрирования описана в [5]. Охлаждение предотвращало потерю водорода из образца в процессе его последующего изучения при атмосферном давлении.

НРН исследование образца RhH проводилось при 5 К на спектрометре IN1 BeF в ИЛЛ, Гренобль. Насыщенные водородом фольги Rh были хрупкими и растрескались примерно на сто маленьких кусочков. Кусочки были размещены в плоском алюминиевом контейнере в один слой случайным образом по отношению к направлению прокатки исходной фольги. Образец был исследован в двух ориентациях, при угле $\psi = 0^\circ$ и 45° между вектором $\mathbf{Q}$ переданного импульса нейтрона и нормалью к плоскости образца. Результаты представлены в нижней части Рис. 1.

Первая (фундаментальная) зона оптических колебаний водорода в RhH состоит из пика при $\hbar\omega_0 = 74$ мэВ с плечом в сторону более высоких энергий. Данная форма зоны типична для моногидридов всех *3d*- и *4d*-металлов VI–VIII групп. Положение $\hbar\omega_0$ основного пика, нанесенное на Рис. 2 как функция расстояния R водород-металл, согласуется с приблизительно линейной зависимостью $\hbar\omega_0(R)$ для гидридов *4d*-металлов, которую следует ожидать по аналогии с зависимостью для гидридов *3d*-металлов.

Вторая и третья оптические зоны водорода, обусловленные многофононным рассеянием нейтронов в RhH, имеют более плавное

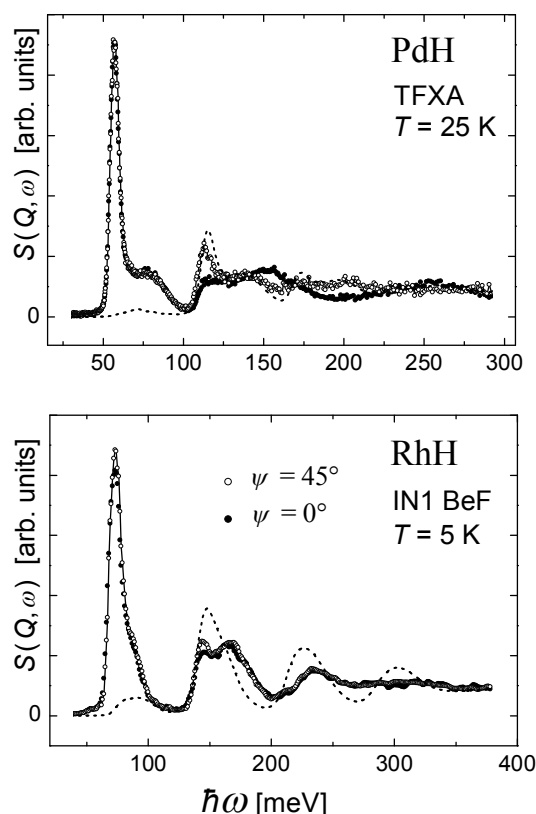


Рис. 1. Динамический структурный фактор $S(\mathbf{Q}, \omega)$ для RhH (настоящая работа, спектрометр IN1 BeF, ИЛЛ, Франция) и PdH [6] (спектрометр TFXA, РАЛ, Великобритания) как функция потери энергии $\hbar\omega$ неупруго рассеянными нейтронами. Пунктиром показан вклад многофононного рассеяния нейтронов, рассчитанный в изотропном гармоническом приближении [8].

распределение интенсивности и располагаются при энергиях примерно в два и в три раза выше энергии фундаментальной зоны. Форма таких зон в НРН спектрах порошковых образцов всех других моногидридов довольно хорошо описывается в гармоническом приближении. Как видно из Рис. 1, в RhH эти зоны сильно деформированы и сдвинуты в сторону более высоких энергий по сравнению с рассчитанным гармоническим спектром. Это показывает, что потенциальная яма для H в γ -RhH значительно круче гармонической, по крайней мере, в некоторых направлениях.

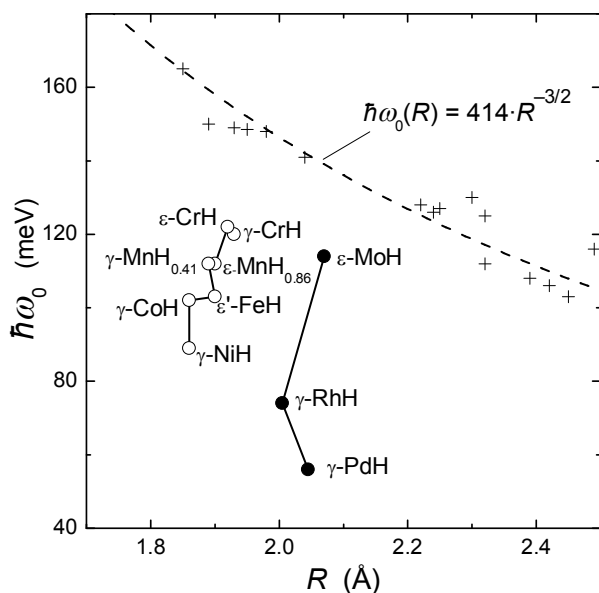


Рис. 2. Энергия $\hbar\omega_0$ основного пика оптических колебаний водорода как функция кратчайшего расстояния водород-металл R для различных дигидридов со структурой флюорита (крестики) [9] и для моногидридов $3d$ -металлов (светлые кружки) и $4d$ -металлов (темные кружки) с октаэдрической координацией водорода (см. [2–4] и приведенные в них ссылки).

НРН исследования ранее продемонстрировали, что потенциальная яма для водорода в γ -PdH [6] и в γ -NiH [7] анизотропна. Она более крутая вдоль осей $\langle 100 \rangle$ (являющихся направлениями на ближайшие соседние атомы металла), но имеет приблизительно параболическую форму вдоль любых других направлений, в частности, вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Интенсивность НРН приблизительно пропорциональна $(Q \cdot e)^{2n}$, где e – поляризация n колебаний водорода, созданных рассеявшимся нейтроном. Как показано в верхней части Рис. 1, анизотропия НРН спектра ясно видна, например, у образца PdH с сильной текстурой типа (001)[100], когда этот образец измерен [6] с Q , направленным преимущественно вдоль оси [100] зерен ($\psi = 0^\circ$) и вдоль оси [110] ($\psi = 45^\circ$).

Фольга Rh имела типичную для $ггк$ металлов текстуру с преимущественными ориентациями от (112)[110] до (111)[112]. Плотности вероятности $P_{hkl}(\varphi)$ выхода направлений [110] и [100] под углами $\varphi = 0^\circ$ и 45° к плоскости образца были оценены по полюсным фигурам $\{220\}$ и $\{200\}$. Оценка дала отношения $P_{110}(0^\circ)/P_{110}(45^\circ) \approx 5.5$; $P_{100}(0^\circ)/P_{100}(45^\circ) \approx 0.8$ и $P_{110}(0^\circ)/P_{100}(0^\circ) \approx 5$.

По аналогии с PdH и NiH можно было ожидать, что в RhH ангармоничными будут главным образом колебания H вдоль осей $\langle 100 \rangle$. Эксперимент продемонстрировал ангармоничность всего колебательного спектра водорода в RhH.

Действительно, объемная доля зерен RhH с осью [100], направленной перпендикулярно к плоскости образца, была мала по сравнению с долей зерен с осью [110]. Следовательно, колебания водорода вдоль осей $\langle 100 \rangle$ не могли дать значительный вклад в НРН спектр, измеренный при $\psi = 0^\circ$. Существенно ангармоническое поведение этого спектра определялось в основном колебаниями вдоль осей $\langle 110 \rangle$ и, видимо, во многих других направлениях, отличных от $\langle 100 \rangle$.

Объемная доля зерен с осью [110], направленной под углом 45° к плоскости образца, была много меньше, чем перпендикулярно к ней. Вместе с тем, НРН спектры с $\psi = 0^\circ$ и 45° почти совпадали. Это предполагает, что потенциальная яма для атомов водорода в RhH примерно одинаково ангармонична в большинстве направлений.

Таким образом, потенциальная яма для водорода в кубическом гидриде γ -RhH оказалась существенно ангармонической в целом. Этим γ -RhH отличается от γ -PdH и γ -NiH (и, по всей вероятности, от всех остальных моногидридов переходных металлов VI–VIII групп), у которых потенциальная яма преимущественно гармоническая, и ангармонизм наблюдается лишь для колебаний водорода вдоль осей $\langle 100 \rangle$.

Литература

1. Antonov V.E. J. Alloys Compd. 2002;330-332:110.
2. Antonov V.E., Cornell K., Dörner B., Fedotov V.K., Grosse G., Kolesnikov A.I., Wagner F.E., Wipf H. Solid State Commun. 2000;113:569.
3. Antonov V.E., Antonova T.E., Fedotov V.K., Hansen T., Ivanov A.S., Kolesnikov A.I. J. Alloys Compd., *in press*.
4. Antonov V.E., Beskrovnyj A.I. Fedotov, Khasanov S.S., Sakharov M.K., Sashin I.L., Tkacz M., ICHMS'2005.
5. Antonov V.E., Antonova T.E., Chirin N.A., Ponyatovsky E.G., Baier M., Wagner F.E. Scripta Mater. 1996;34:1331.
6. Ross D.K., Antonov V.E., Bokhenkov E.L., Kolesnikov A.I., Ponyatovsky E.G., Tomkinson J. Phys. Rev. B 1998;58:2591.
7. Antonov V.E., Fedotov V.K., Gnesin B.A., Grosse G., Ivanov A.S., Kolesnikov A.I., Wagner F.E. Europhys. Lett. 2000;51:140.
8. Kolesnikov A.I., Natkaniec I., Antonov V.E., Belash I.T., Fedotov V.K., Krawczyk J., Mayer J., Ponyatovsky E.G. Physica B 1991;174:257.
9. Ross D.K., Martin P.F., Oates W.A., Khoda Bakhsh R. Z. Phys. Chem. N.F. 1979;114: 221