

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ВРЕМЯ ПРОТОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СУПЕРСТОХИОМЕТРЕЧЕСКИХ ДИГИДРИДАХ ЛАНТАНА LaH_{2+c}

Наморадзе Н.З.*, Ратишвили И.Г.⁽¹⁾

Институт Кибернетики Грузинской Академии Наук, ул. Сандро Эули 5, Тбилиси, 0186 Грузия

⁽¹⁾Институт Физики им. Э.Л.Андрионикашвили, Грузинской Академии Наук,
ул. Тамарашвили 6, Тбилиси, 0177 Грузия

*N.Z.Namoradze, <namoradze@yahoo.com>, Факс: 99532 391494; Телефон: 99532-290798

Введение

Рассматриваемая система. Мы исследуем β -фазу гидридов лантана, LaH_{2+c} , где N атомов металла образуют ГЦК решетку, $2N$ тетраэдрических междоузлий заняты $2N$ атомами водорода (H_T -атомы), а cN число атомов водорода распределены среди N октаэдрических междоузлий (H_O -атомы). В подсистеме H_O -атомов происходит процесс ступенчатого упорядочения [1]: высокотемпературная неупорядоченная фаза при $T = T_{\text{tr1}}$ сменяется равновесным состоянием «порядок I», которое при $T = T_{\text{tr2}}$ сменяется равновесным состоянием «порядок II». Фазовая диаграмма упорядочивающейся подсистемы показана на рис. 1 [2].

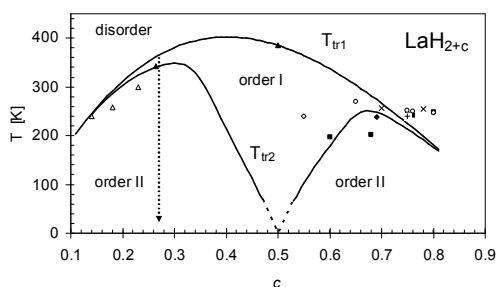


Рис.1

Исследуемая задача. В работах [3] аналитически был рассмотрен вопрос о возможных качественных особенностях температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов T_1 , обусловленных упорядочением водорода. В [4] были приведены результаты тщательных ЯМР измерений на гидридах лантана и иттрия. Цель настоящего исследования - численный расчет зависимости $T_1(T)$, и сравнение этих данных с данными [4].

Спин-решеточная релаксация в гидридах.

Хорошо известно соотношение $T_1^{-1} = T_{\text{id}}^{-1} + T_{\text{le}}^{-1} + T_{\text{lp}}^{-1}$, (1) где T_1 - полное время спин-решеточной релаксации, а T_{id} , T_{le} и T_{lp} - вклады обусловленные: диполь-дипольным взаимодействием, электронами проводимости и парамагнитными примесями. Поскольку мы сравниваем результаты наших расчетов с теми данными [4],

которые относятся к беспримесному образцу $\text{LaH}_{2.27}$, то мы принимаем, что $T_{\text{lp}}^{-1} = 0$.

Электронный вклад описывается, как обычно, соотношением Корринги

$$T_{\text{le}} = K / T, \quad (2)$$

а диполь-дипольный вклад - хорошо известным соотношением, которое представим в виде $T_{\text{id}}^{-1} = \tau [J^H(T) \Sigma_j^H + J^M(T) \Sigma_j^M]$, (3)

где $J^H(T)$ и $J^M(T)$ температурозависимые факторы [3], τ^{-1} - частота перескоков водорода, $\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T)$, (4)

E_a - энергия активации перескоков водорода.

$\Sigma_j^M = \Sigma_j^M(r_j^{-6})$ - сумма по всем атомам металла, а r_j - расстояния между данным H -атомом и всеми узлами решетки металла.

$$\Sigma_j^H = [\Sigma_{jT}^H(r_j^{-6}) + \Sigma_{jO}^H n_j(T) (r_j^{-6})] \quad (5)$$

обозначает сумму по всем тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. r_j - расстояния между позицией занятой «резонирующим» H -атомом и остальными междоузлиями решетки. Предполагается, что все тетра-позиции заняты водородом с вероятностью $n_H = 1$, окта-позиции же заняты H -атомами с вероятностью $n_j(T) \leq 1$. В высокотемпературном, неупорядоченном состоянии $n_j(T) = c = \text{const.}$, а в низкотемпературных упорядоченных конфигурациях $n_j(T) = n_1(T), n_2(T), n_3(T)$; причем, $n_1 \neq n_2 \neq n_3$.

При упорядочении H_O -атомов решетка металла слегка деформируется. Соответствующими смещениями атомов из идеальных позиций мы пренебрегаем, предполагая, что упорядочение водорода изменяет лишь сумму $\Sigma_{jO}^H n_j(T) (r_j^{-6})$.

Результаты расчетов

На Рис.2 показано перераспределение H_O -атомов в процессе упорядочения.

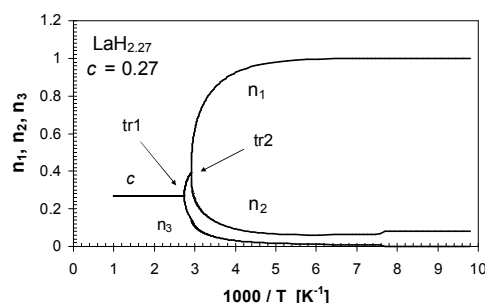


Рис. 2

Представленные на Рис.2 температурные зависимости чисел заселения окта-позиций n_1 , n_2 , n_3 , вычислены согласно схеме [1].

Все расчеты были проведены для одного соединения - $\text{LaH}_{2.27}$ ($c = 0.27$), отмеченного на Рис.1 стрелкой. Экспериментальная зависимость $T_1(T)$ для этого соединения [4] приведена на Рис.3.

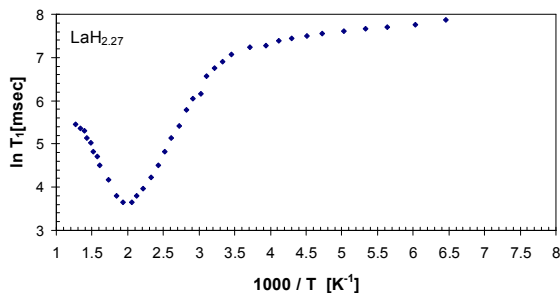


Рис. 3

На Рис.4а представлена теоретическая зависимость $T_1(T)$, вычисленная по выражениям (1) – (5), в пренебрежении эффектом упорядочения и используя численные значения параметров K , τ_0 and E_a , предложенные в [4]. На Рис.4б дана разность в значениях $T_1(T)$, вычисленных с учетом и без учета эффекта упорядочения (иллюстрируемого рисунком 2).

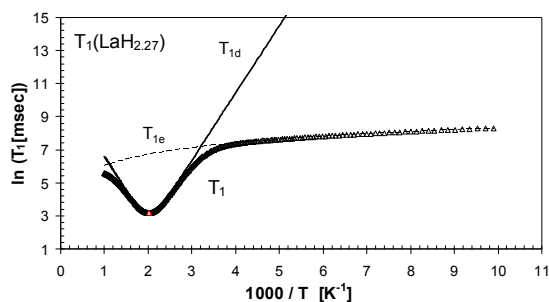


Рис. 4а

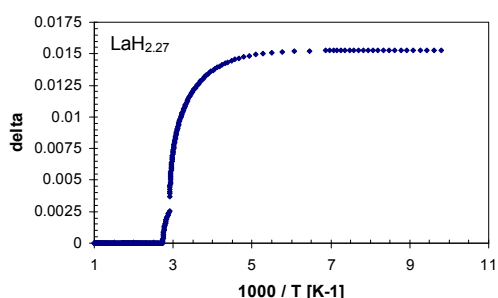


Рис. 4б

На Рис.4б “delta” - разность между значениями $T_1(T)$, вычисленными в предположении случайного распределения H_O -атомов при всех температурах, и с учетом процесса упорядочения. Как видим, “delta” значительно меньше точности измерений ЯМР сигналов.

Рис.5 представляет степень воспроизводства экспериментальных данных [4] (Рис.3) теоретической кривой (Рис.4а).

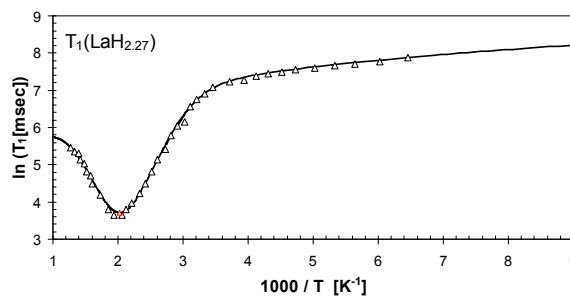


Рис. 5

Заключение

1. В гидридах LaH_{2+c} помимо упорядочивающейся подсистемы H_O -атомов, существуют неизменяемые подсистемы атомов металла и H_T -атомов. Поэтому непосредственный эффект водородного упорядочения, выражающийся в изменении сумм в (5) в значительной степени маскируется. В гидридах переходных металлов (Nb-H , V-H) положение лучше, т.к. в них в упорядочении участвуют все H -атомы.
2. Тем не менее, процессы упорядочения могут влиять на форму зависимости $T_1(T)$ путем изменения подвижности водорода, поскольку способствуют изменению энергии активации перескоков E_a . Об этом эффекте отмечалось в [5]. Мы надеемся, что дальнейшие исследования разьясят эту проблему.

References

1. Ratishvili IG, Vajda P. "Hydrogen ordering in the superstoichiometric rare-earth dihydrides. The case of a system with an energy constant ratio $p = V_2/V_1 < 1$. LaH_{2+x} ". Phys.Rev. B, 1996; 53:581-587.
2. Ratishvili IG, Vajda P. "Phase diagrams of RH_{2+x} - systems ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Tb}$). Results of mean-field calculations". Journ. All. Comp., 1997; 253-254: 171-174.
3. Ratishvili IG, Namoradze NZ. "Influence of hydrogen ordering on the spin-lattice relaxation time in metal hydrides I. The high-temperature limit". Bull. Georg. Acad. Sciences. 2004; 169 (2), 279-281. "II. The low-temperature limit". *ibid*, 2004; 169 (3), 481- 483.
4. T.-T Phua, et al., "Paramagnetic impurity effects in NMR determinations of hydrogen diffusion and electronic structure in metal hydrides. Gd^{3+} in YH_2 and $\text{LaH}_{2.25}$ ". Phys. Rev. B, 1983; 28: 6227-6250.
5. Mamniashvili G, Namoradze N, Ratishvili I, Sharimanov Yu. "Proton Spin-Lattice Relaxation Time in Ordering VH_x alloys". J. Phys. Chem. Solids, 2005, (in press).