

**СПЕКТРИНА 2016**

**Гатчина, 23-24.06.16**

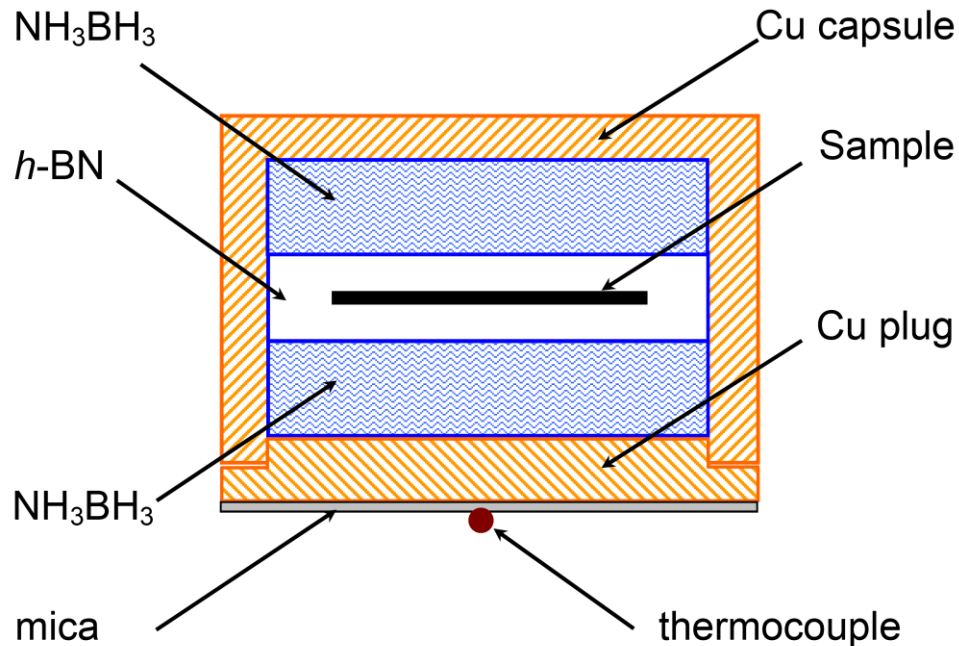
***Оптические колебания в  
разбавленных твердых растворах  
водорода  
в переходных металлах***

**Антонов В.Е.**

*Институт физики твердого тела РАН,  
143432 Черноголовка*

# The technique for the synthesis of hydrides at hydrogen pressures up to 90 kbar at temperatures up to 800°C

The hydrogenation is carried out in copper capsules with the outer diameter of 8.5 mm using quasi-hydrostatic Toroid-type high-pressure chambers. A platelet of the sample is placed inside a 1 mm layer of hexagonal BN. The space remaining in the capsule is filled with  $\text{AlH}_3$  or  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , and the capsule is tightly plugged with a copper lid.



The assembled capsule is compressed to 1–1.5 GPa and heated to 250–300°C for 10 min to decompose the  $\text{AlH}_3$  or  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  serving as an internal hydrogen source. The hydrogen evolved from the irreversibly decomposed hydride reacts with the sample after permeating through the h-BN layer, which isolates the sample from the chemically active Al or whatever is formed at the intermediate stages of decomposition of  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ .

After the hydrogenation of the sample is completed, the high-pressure chamber is cooled to  $T = 0^\circ\text{C}$  in about 20 seconds and then further cooled down to  $-180^\circ\text{C} = 93\text{ K}$  in about 15 min that required of the order of 50 litres of liquid nitrogen. The pressure is released at this temperature, the capsule is taken out of the chamber and put into liquid nitrogen and the sample is recovered from the capsule and, then not in use, stored in liquid nitrogen to prevent possible hydrogen losses.

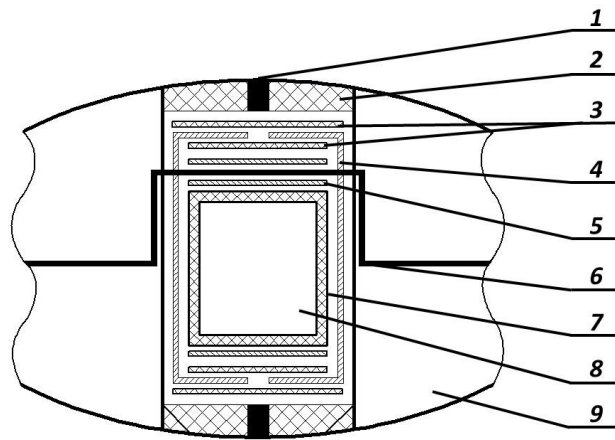
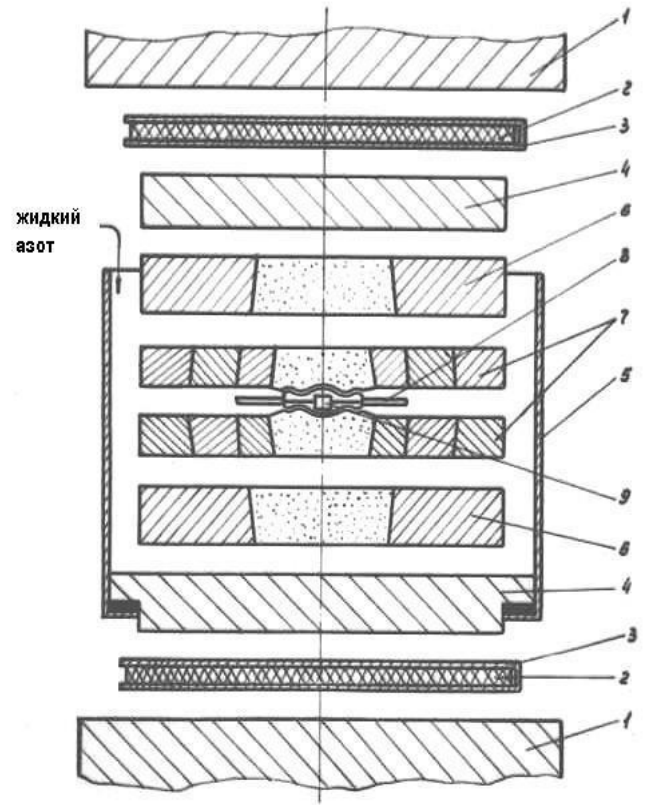


Схема внутреннего устройства камеры высокого давления с нихромовой печкой.

1 – токоввод из нихрома, 2 – катлинитовый диск, 3 – медные прокладки, 4 – нихромовый нагреватель, 5 – катлинитовый диск, 6 – термопара, 7 – медная ячейка в слюде, 8 – рабочее пространство, 9 – катлинитовый контейнер

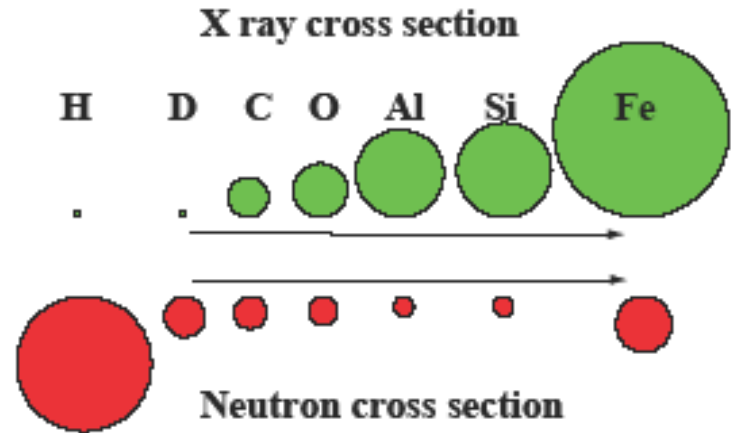


1 – опорные плиты гидравлического пресса ДО 137А усилием 500 тс, 2 - текстолитовый теплоизолятор, 3 - электроввод (два медных диска с перемычкой), 4 - стальная подкладная плита, 5 - корпус ванны для заливки жидкого азота, 6 – твердосплавная подкладная плита, 7 - камера высокого давления типа «Тороид», 8 – керамическая изоляция термопарных проводов, 9 – катлинитовый контейнер с медной ячейкой для капсуляции водорода.

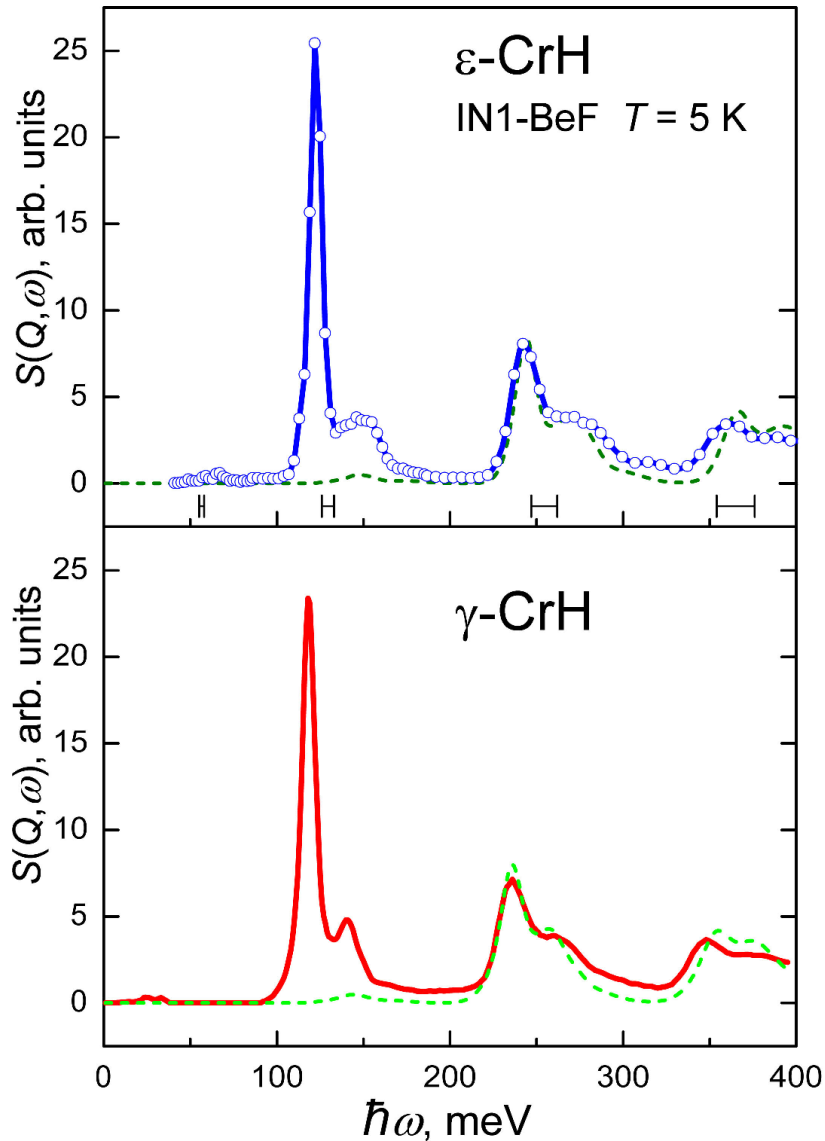


Monohydrides  
of *d*-metals  
of groups VI-VIII

Inelastic neutron scattering is a preferred method to study the dynamics of hydrogen containing materials owing to the extraordinarily large scattering cross-section of hydrogen



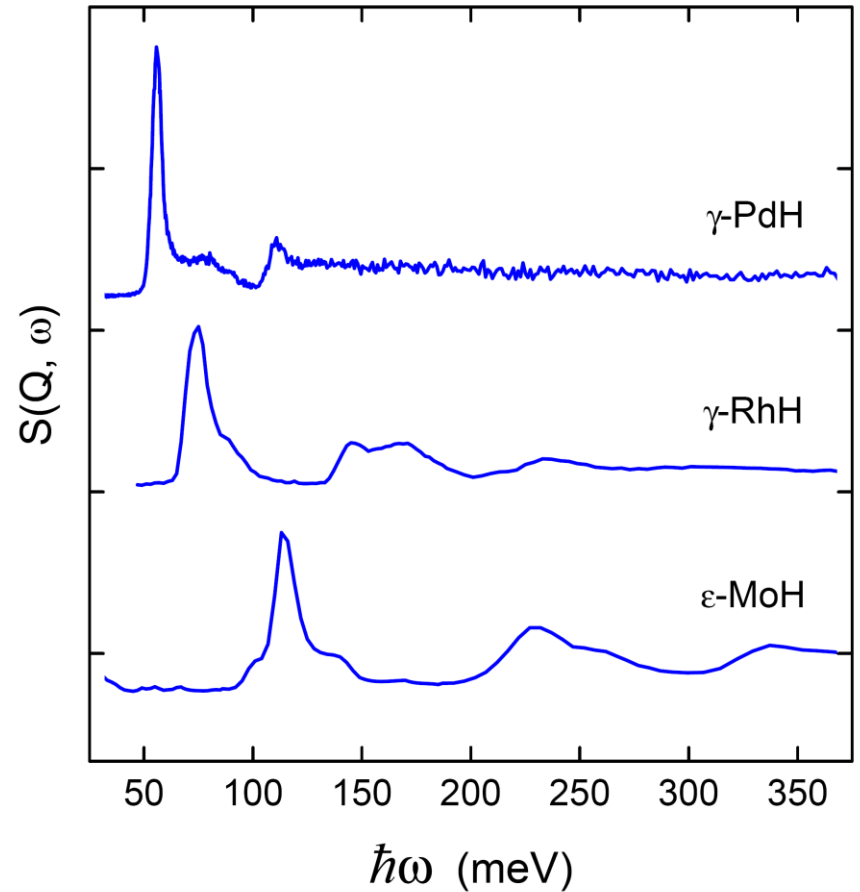
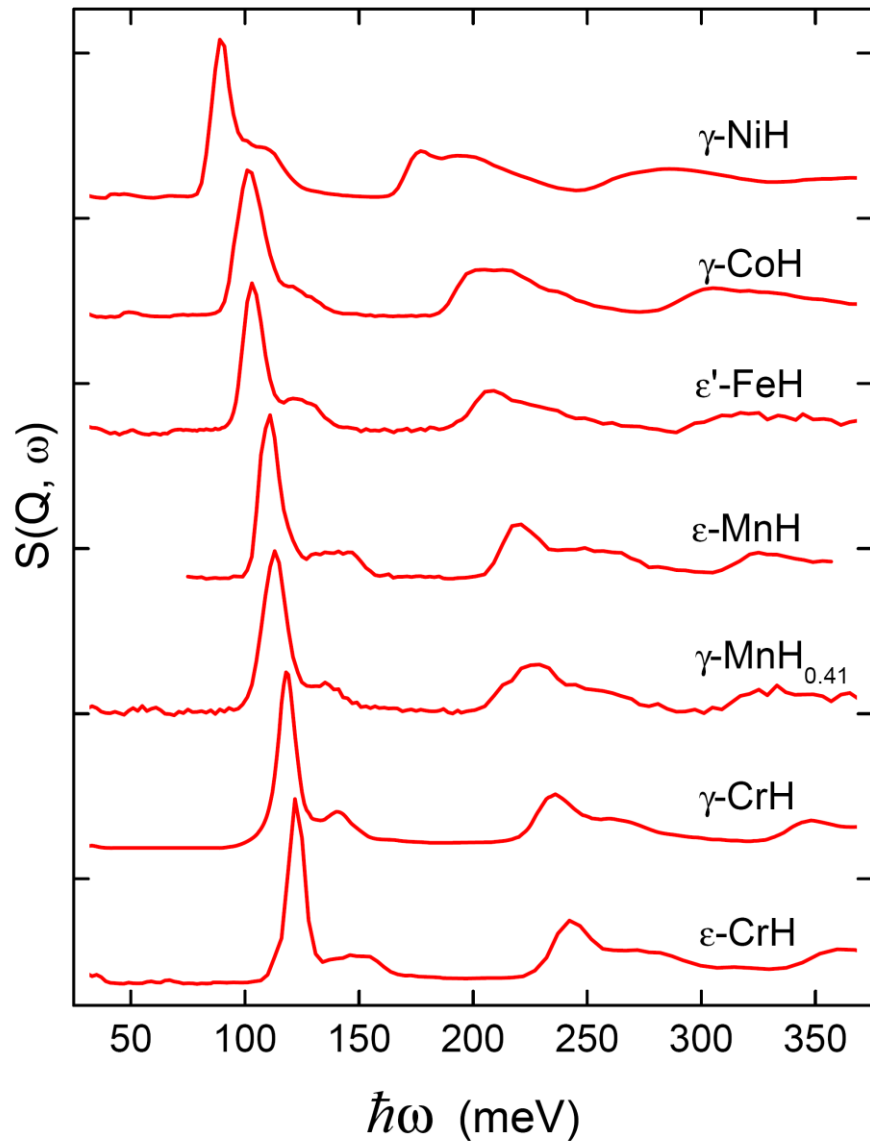
There are no selection rules in the INS method and all modes are equally active. Under rather realistic simplifying assumptions, the one-phonon scattering contribution can be derived from the INS spectrum of a powder sample and further converted to the phonon density of states,  $g(E)$ , where  $E$  is the phonon energy. The “experimental”  $g(E)$  spectra thus obtained can directly be compared with results of computer calculations and are traditionally used to establish the main features of vibrational spectra of the studied hydrides, such as the peaks positions, cut-offs of the vibrational bands, etc. The  $g(E)$  spectrum can also be used to calculate the contribution from lattice vibrations to the heat capacity  $C_V(T)$  at constant volume.



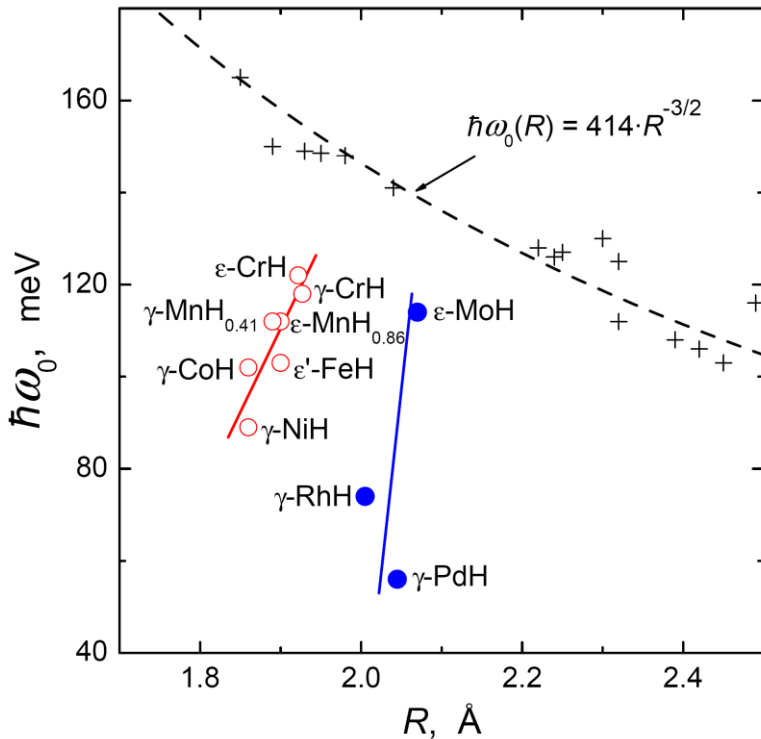
INS spectra of powder samples of *hcp*  $\epsilon$ -CrH and *fcc*  $\gamma$ -CrH measured at 5 K with the IN1-BeF spectrometer at ILL, Grenoble [V.E. Antonov et al., *J. Alloys Comp.* 430 (2007) 22].

The INS intensity is roughly proportional to  $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e})^{2n}$ , where  $\mathbf{Q}$  is the momentum transfer and  $\mathbf{e}$  is the polarisation of the  $n$  hydrogen vibrations created by the scattered neutron. No selection rules!

The dashed lines represent the multiphonon contributions calculated in an isotropic harmonic approximation using an iterative technique [A.I. Kolesnikov et al., *Physica B* 174 (1991) 257]. The intensity of the one-phonon scattering is approximately proportional to the phonon density of states.



INS spectra of *fcc* ( $\gamma$ ), *hcp* ( $\epsilon$ ) and *dhcp* ( $\epsilon'$ ) monohydrides of **3d**- and **4d**-metals. The samples were prepared at ISSP RAS. The spectrum of  $\gamma$ -PdH was measured at 25 K with the TFXA spectrometer at ISIS, UK; other spectra at 2 to 15 K with the IN1-BeF spectrometer at ILL.



The energy  $\hbar\omega_0$  of the main optical hydrogen peak vs. the shortest hydrogen-metal distance  $R$  for various dihydrides with a fluorite-type structure (black crosses) [D.K. Ross et al., *Z. Phys. Chem. N.F.* 114 (1979) 221] and for monohydrides of **3d**-metals and **4d**-metals with octahedral coordination of hydrogen. The dashed curve is a least-squares fit to the data for the dihydrides.

The independence of the  $\hbar\omega_0$  values upon the crystal structure suggests that the position of the main optical peak in the monohydrides is solely determined by H interaction with the nearest metal atoms, because the arrangements of atoms in farther coordination spheres of *fcc* and *hcp* hydrides are significantly different.

The steep increase in the  $\hbar\omega_0(R)$  with increasing  $R$  indicates a significant increase in the hydrogen-metal interaction in the series of the 3d-metals Ni→Co→Fe→Mn→Cr and also of the 4d-metals Pd→Rh→Mo. The strengthening of the H-Me interaction on going from right to left in the periodic table can be attributed to a less efficient screening of the ionic core charges by the decreasing number of valence electrons. For theory, see [C. Elsässer et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 5131].



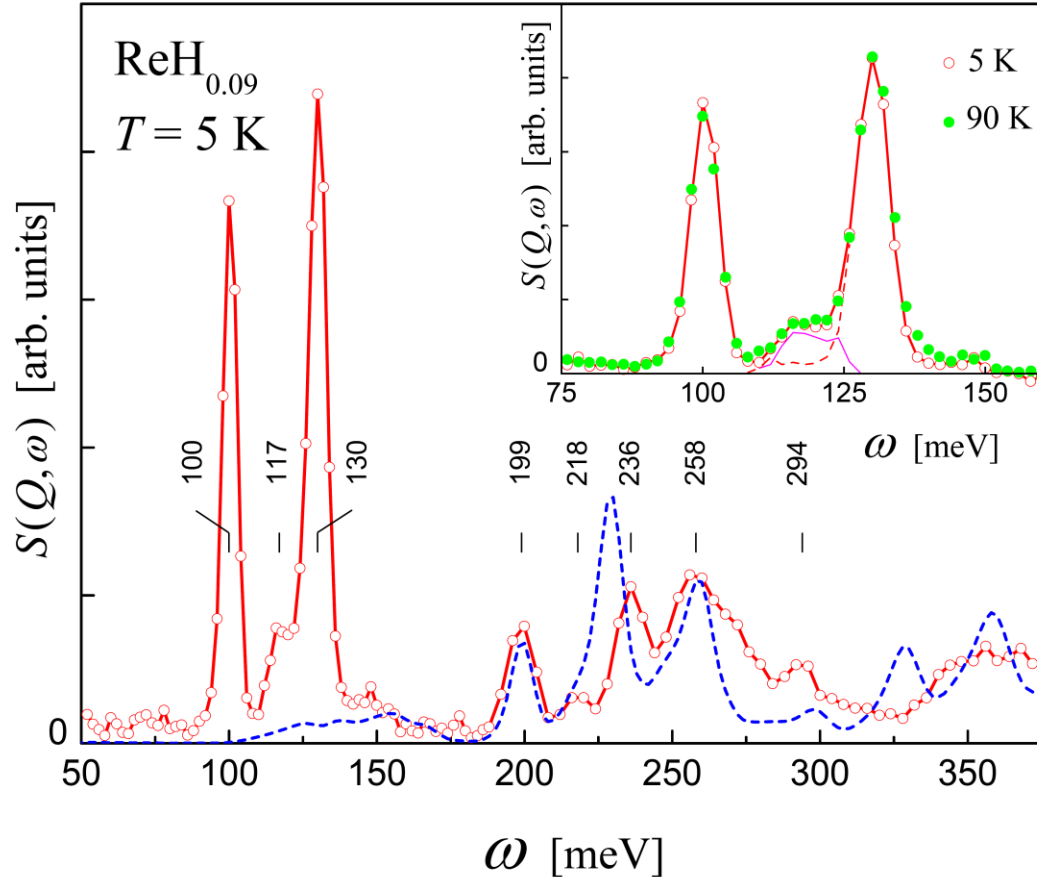
Итак, наши исследования стехиометрических моногидридов (MeH) методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) дали вполне разумные и объяснимые спектры оптических колебаний, состоящие из интенсивного пика с широким плечом в сторону более высоких энергий. На основании имеющихся первопринципных расчетов основной пик, в основном, можно приписать почти бездисперсионным поперечным оптическим модам, тогда как плечо обусловлено продольными оптическими модами со значительной дисперсией.

Первое же НРН исследование твердого ГПУ раствора Re-H с  $H/Re = 0.09$  [V.E. Antonov et al., *Phys. Rev. B* 64 (2001) 184302] привело к неожиданному результату.

# Solid interstitial solutions

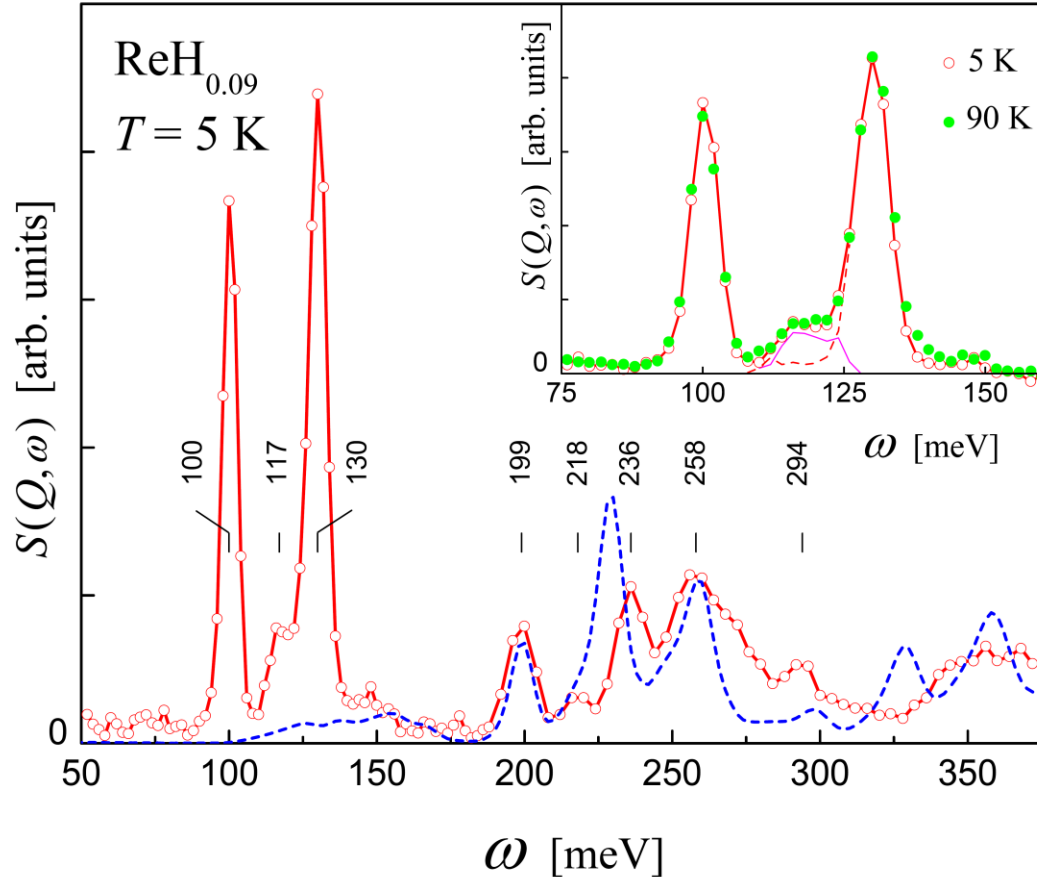
## Re-H

A 5.4 g  $\text{ReH}_{0.09}$  powder sample and a 0.79 g single-crystalline  $\text{ReH}_{0.09}$  sample were prepared by a 24 h exposure of rhenium to an  $\text{H}_2$  pressure of 6 GPa at 325°C and subsequent cooling to 150 K in the high-pressure cell. The samples were studied by INS at 5 and 90 K with the IN1-BeF neutron spectrometer at ILL.



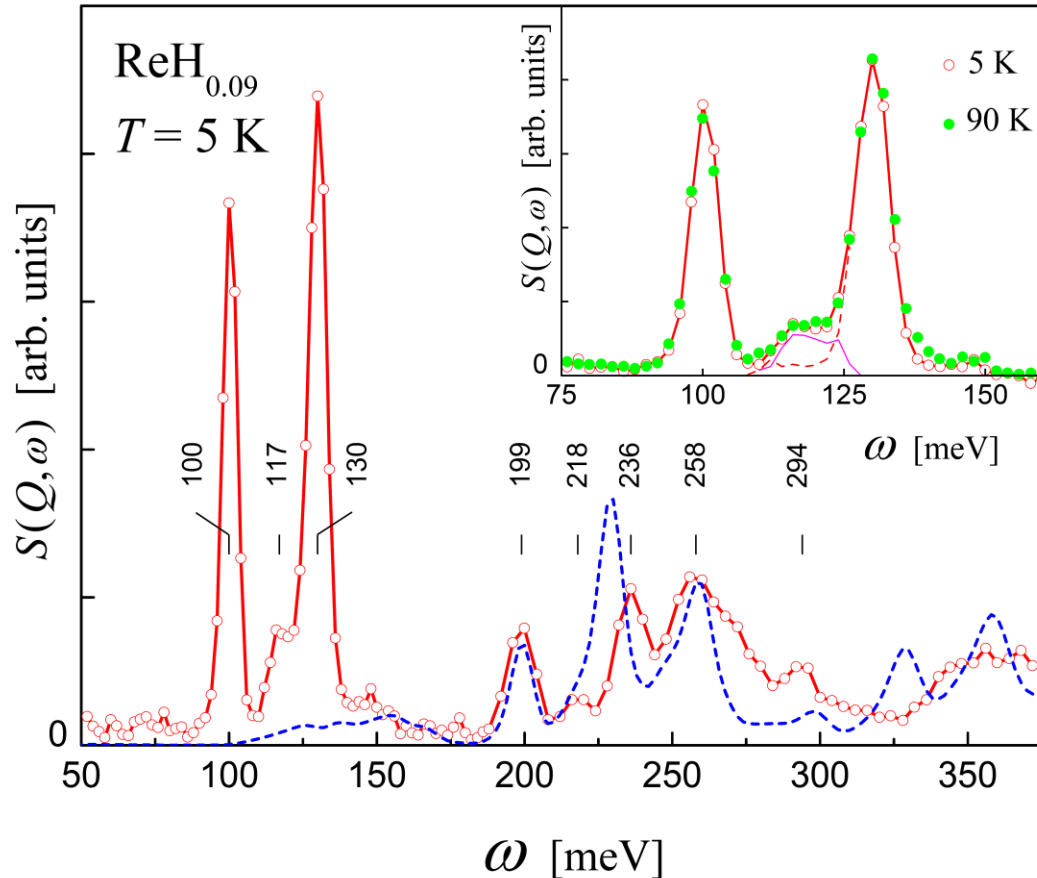
The dynamical structure factor  $S(Q, \omega)$  of  $\text{ReH}_{0.09}$  powder at 5 K as a function of the energy loss  $\omega$  of the inelastically scattered neutrons. The dashed blue line represents the multiphonon contribution calculated in an isotropic harmonic approximation. The inset shows the “one-phonon” spectra of  $\text{ReH}_{0.09}$  powder at 5 and 90 K obtained by subtracting the calculated multiphonon contributions from the experimental INS spectra.

The first optical band consists of a peak at  $\omega_1 = 100$  meV and another peak at  $\omega_2 = 130$  meV with a shoulder around  $\omega_{sh} = 117$  meV. Combinations of these three energies can account for the positions of the peaks observed at higher energy transfers. Particularly, the peak at 236 meV and the small peak at 218 meV can be attributed to the combinations  $\omega_1 + \omega_2 = 230$  meV and  $\omega_1 + \omega_{sh} = 217$  meV, respectively.



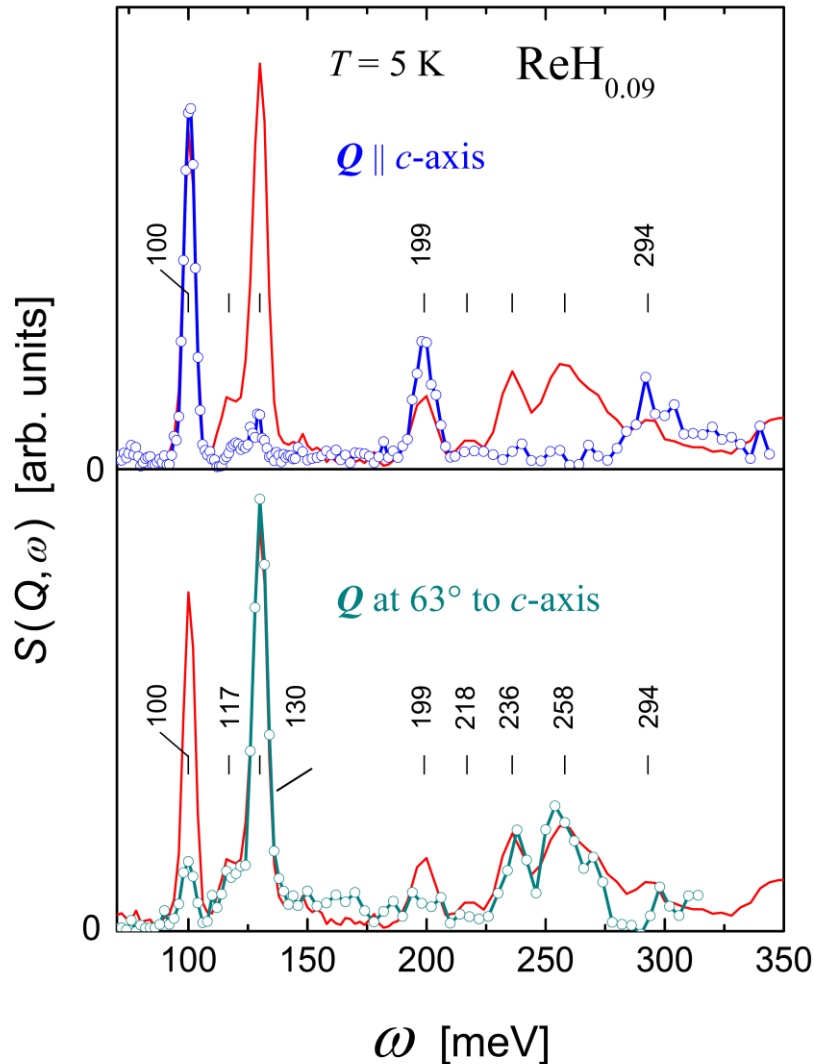
The mixed-type excitation at 236 meV  $\approx \omega_1 + \omega_2$  evidences that the peaks at  $\omega_1 = 100$  meV and  $\omega_2 = 130$  meV in the fundamental optical hydrogen band are due to neutron scattering from hydrogen atoms occupying crystallographically equivalent positions. If these peaks were due to neutron scattering from hydrogen atoms on inequivalent sites characterized by the excitation energies  $\omega_1$  and  $\omega_2$ , the second H optical band would exhibit only two peaks at around  $2\omega_1 = 200$  meV and  $2\omega_2 = 260$  meV.

The conclusion about the site occupancy in  $\text{ReH}_{0.09}$  is valid for  $T = 5 \text{ K}$  as well as for  $T = 90 \text{ K}$ , because the INS spectra measured at these two temperatures nearly coincide. It also agrees with the result of a neutron diffraction investigation [S. Sh. Shilstein et al., *Z. Phys. Chem. N. F.* 146 (1985) 129] that at 90 K hydrogen occupies only octahedral interstices in the *hcp* metal lattice of  $\text{ReH}_{0.2}$ .



In the “one-phonon” spectrum (inset), the ratio of the integrated intensities of the first and the second fundamental peak taken together with its low-energy shoulder is about 1:1.65. When the “one-phonon” spectrum is transformed to the density of vibrational states by correcting for the Debye-Waller factor with  $\langle u^2 \rangle = 0.019 \text{ \AA}^2$ , this intensity ratio becomes  $1:2.15 \approx 1:2 \Rightarrow$  **The 100 meV local vibrational mode is polarized along the *c*-axis and the two 130 meV degenerate modes are polarized in the basal plane?**

The  $\text{ReH}_{0.09}$  single-crystal was mounted in the cryostat with its crystallographic  $a$ -axis directed vertically. The crystal was first measured with the  $c$ -axis parallel to the vector  $\mathbf{Q}$  of neutron momentum transfer (upper panel). Then the sample was rotated by an angle of  $63^\circ$  about the  $a$ -axis and measured again (bottom panel). The red lines represent the INS spectrum of  $\text{ReH}_{0.09}$  powder at 5 K shown in the previous slides.

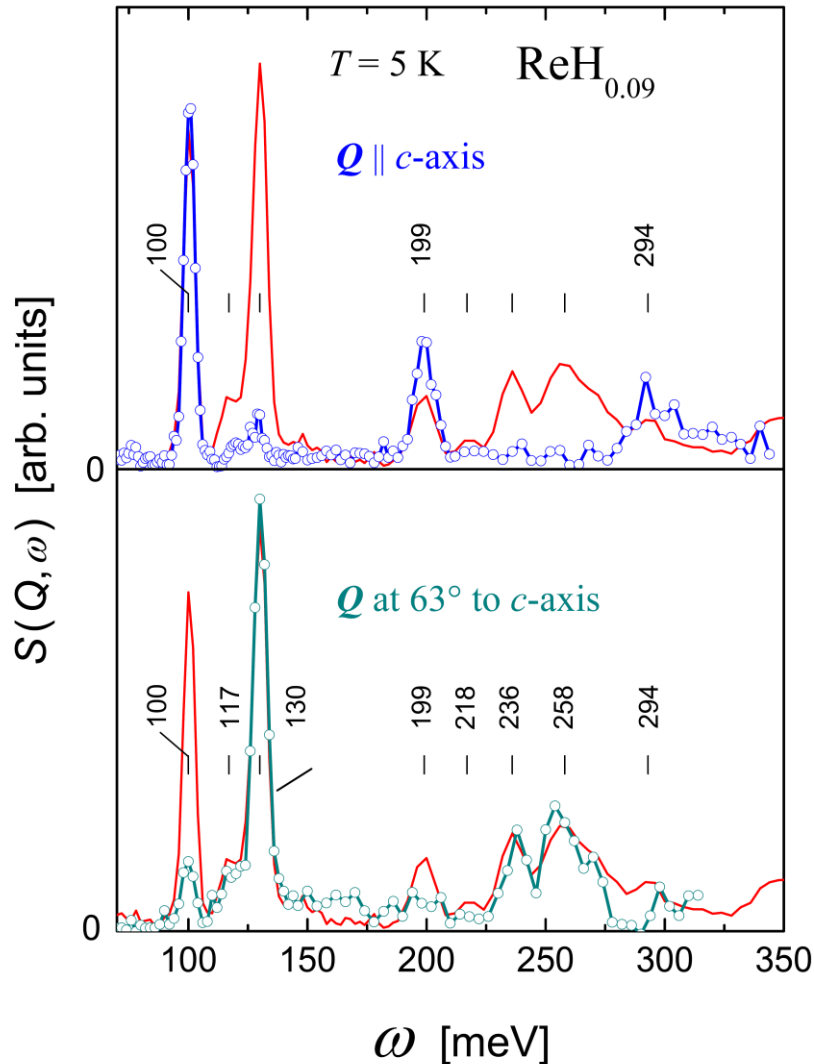


The intensity of one-phonon neutron scattering from hydrogen in a single crystal is proportional to the product  $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_H)^2$ , where  $\mathbf{e}_H$  is the polarization vector of the excited vibrational mode of hydrogen.

When the  $c$ -axis is parallel to  $\mathbf{Q}$ , the integrated intensity of both the fundamental optical peak at  $\omega_2 = 130$  meV and of its low-energy shoulder are smaller by orders of magnitude than in the case of the powder sample  $\Rightarrow$  the corresponding optical H modes are predominantly polarized in the basal plane, perpendicular to the  $c$ -axis.

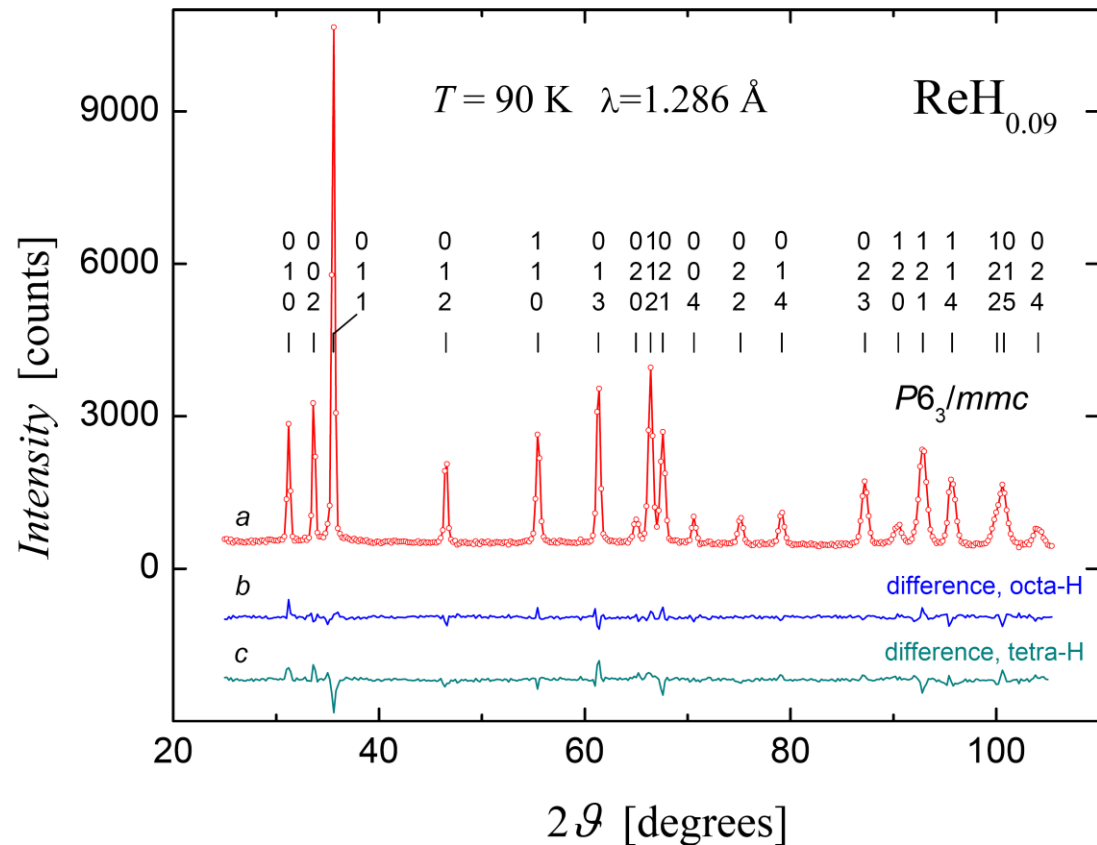
The intensity of the peak at  $\omega_1 = 100$  meV decreases drastically compared to the powder case when the angle between  $\mathbf{Q}$  and the  $c$ -axis of the single crystal increases from  $0^\circ$  to  $63^\circ \Rightarrow$  the 100 meV optical modes are predominantly polarized along the  $c$ -axis.

While the occurrence of a splitting of the fundamental H optical band in  $\text{ReH}_{0.09}$  is in accordance with the crystal symmetry of the Re-H solid solutions, the large magnitude of the effect is difficult to explain.



The problem is that the axial ratio of the hcp rhenium lattice in these solutions is close to the ideal value of  $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ , so that the hydrogen atoms occupy octahedral interstices with nearly cubic local symmetry, which are formed by six rhenium atoms sitting at apexes of nearly ideal octahedrons. In the case of cubic site symmetry, the peak of hydrogen local vibrations should be 3-fold degenerate. In a dynamical model assuming only harmonic longitudinal forces acting along the lines connecting one hydrogen atom with the six nearest rhenium atoms, the experimentally observed ratio  $\omega_1/\omega_2 = 100/130$  for excitations along the  $c$ -axis and perpendicular to it requires  $c/a = (\omega_1/\omega_2) \approx 1.256$ . In the Re-H solid solutions, however, the axial ratio varies only from  $c/a = 1.615$  at  $x = 0$  to  $c/a \approx 1.591$  at  $x = 0.22$ .

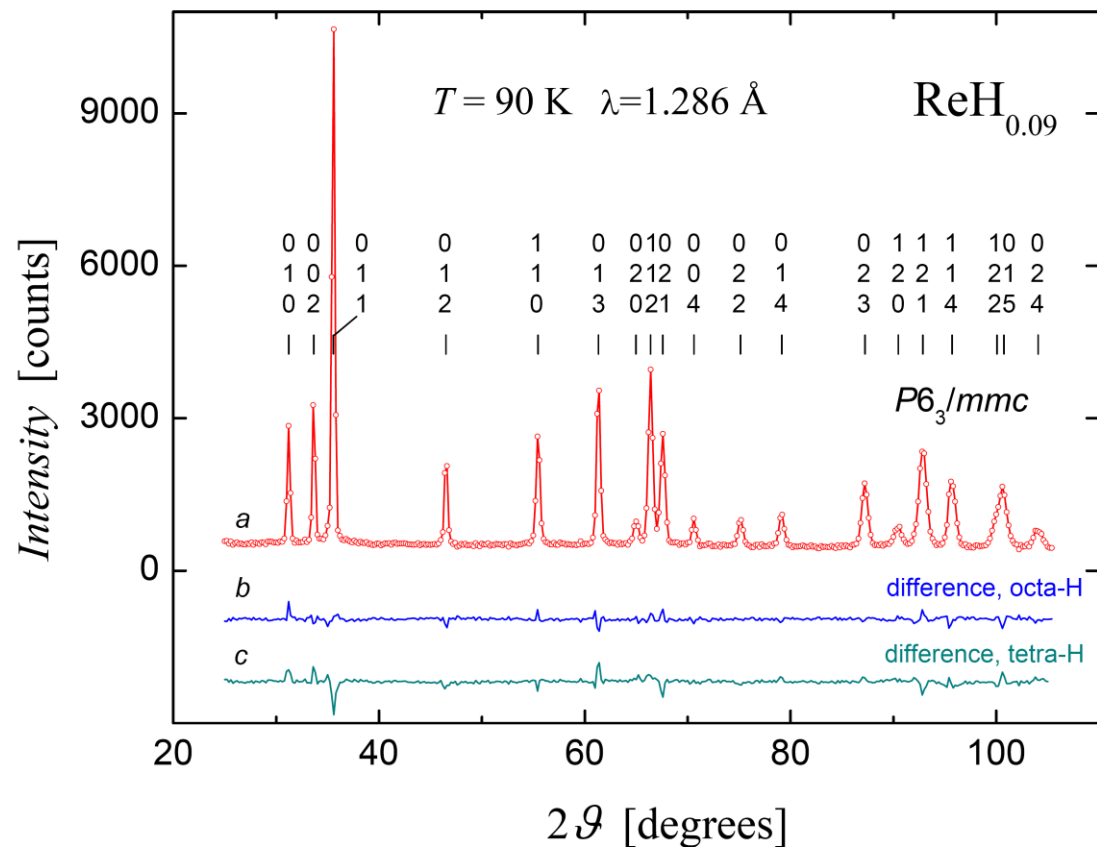
To examine  $\text{ReH}_{0.09}$  for a possible hydrogen superstructure or large random displacements of hydrogen atoms from the centers of octahedral sites—two potential reasons for the observed splitting of the fundamental optical band—the powder sample was studied by neutron diffraction at 90 K using the D1B diffractometer at ILL. Despite the low hydrogen concentration in the sample and the large coherent neutron scattering cross-section of rhenium (10.6 barn) compared to that of hydrogen (1.76 barn), the analysis of the neutron diffraction spectrum shows with certainty that hydrogen in  $\text{ReH}_{0.09}$  randomly occupies octahedral sites.



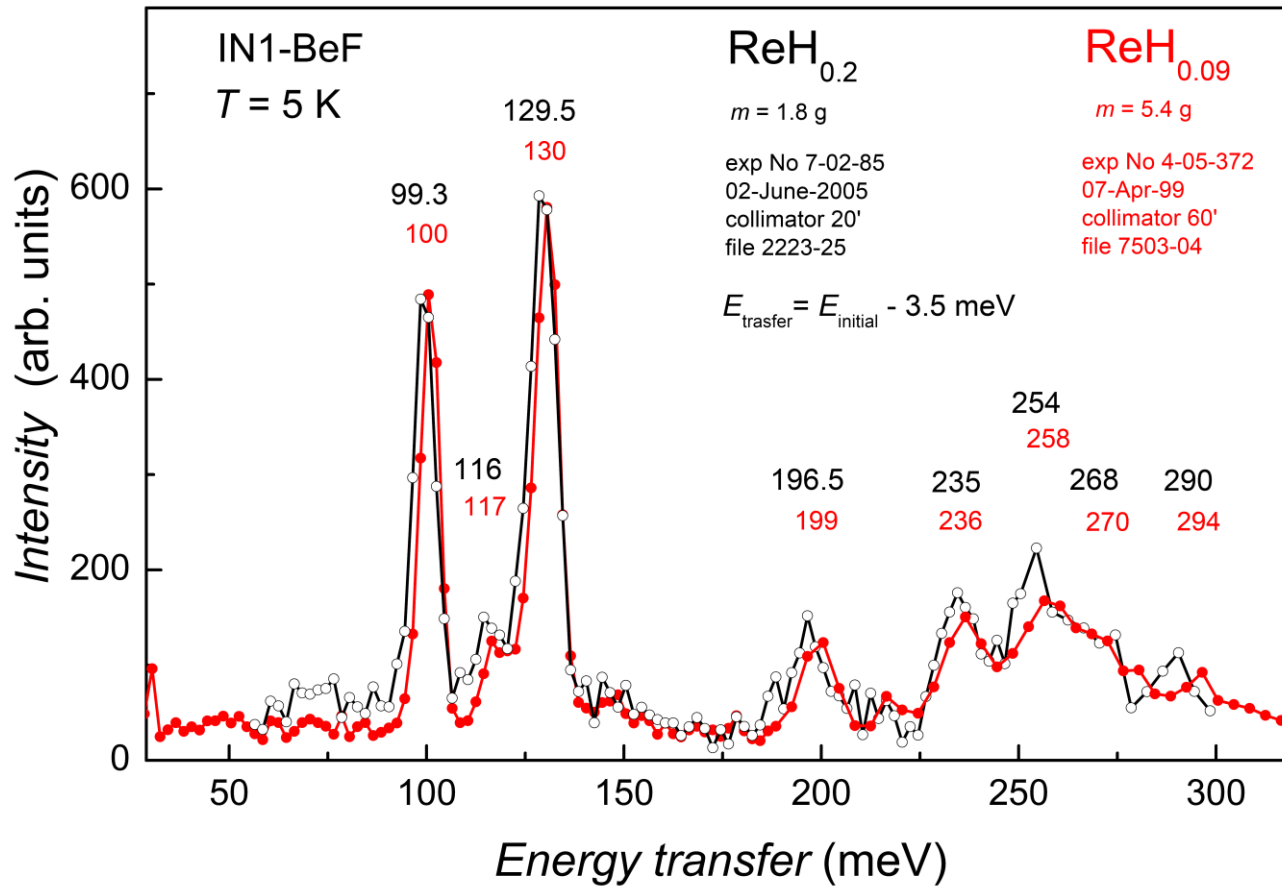
In fact, with the expected profile factor  $R_{ex} = 3.57\%$ , a model with no hydrogen gives a profile factor  $R_p = 4.04\%$ , while a model with hydrogen randomly distributed over octahedral sites gives  $R_p = 3.72\%$  and yields an optimum H/Re atomic ratio of  $x_{fit} = 0.088$  close to  $x = 0.094$  determined by hot extraction. At the same time, a model with  $x = 0.09$  hydrogen atoms randomly occupying tetrahedral sites gives  $R_p = 4.95\%$ , and the solution converges to  $x_{fit} = 0$  and  $R_p = 4.04\%$  if the hydrogen content is allowed to vary as a fitting parameter.



The neutron diffraction data also appeared sufficient for the conclusion that along the  $c$ -axis, the hydrogen atoms are not subject to significant displacements,  $\Delta z$ , from the centers of the octahedral sites.

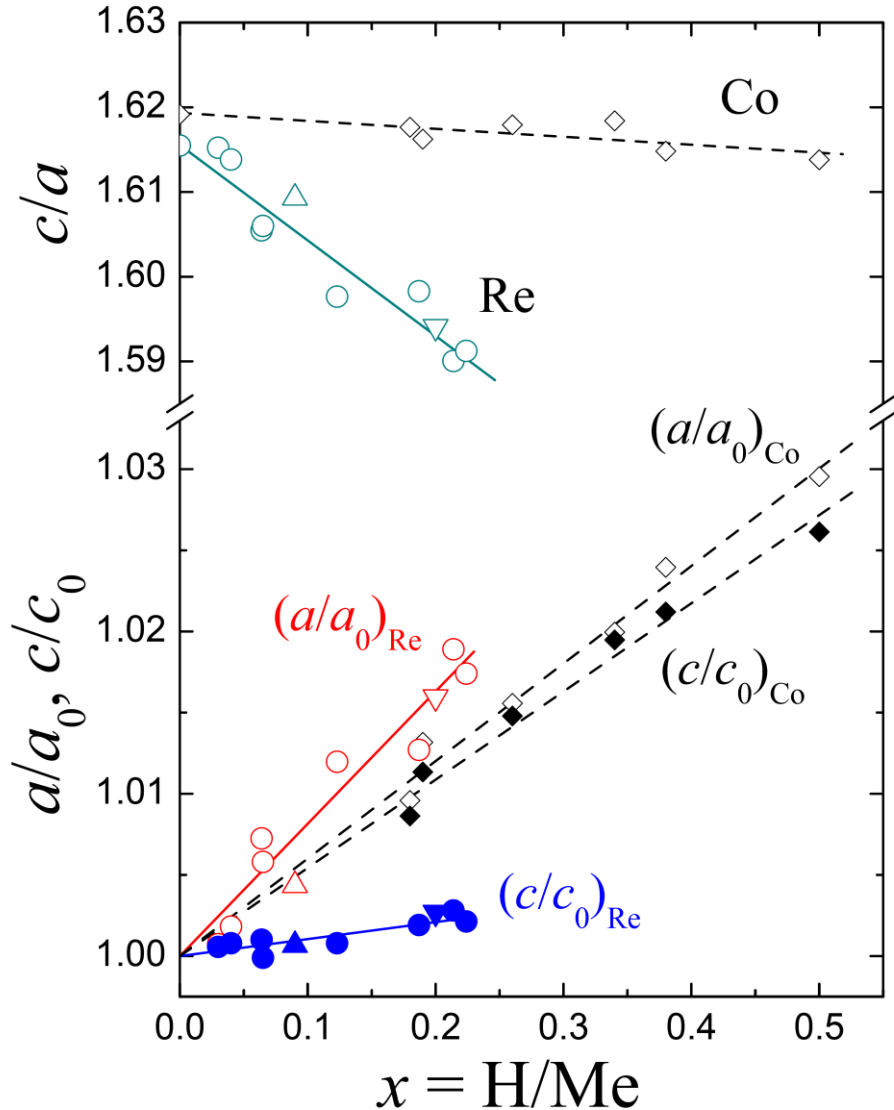


In this case, the integral factor  $R^I$  was most sensitive and it varied from 2.03% for  $\Delta z = 0$  to 2.80% for  $\Delta z = 0.24 \text{ \AA}$ , and to 3.83% for  $\Delta z = 0.36 \text{ \AA}$ . Thus, like  $\text{ReH}_{0.2}$  studied earlier,  $\text{ReH}_{0.09}$  can be considered as a disordered solid solution of hydrogen randomly occupying positions at the centers of octahedral interstices in the  $hcp$  metal lattice.



The increase in the hydrogen content of the Re-H solution from  $x = 0.09$  to  $x = 0.2$  results in a slight softening of its optical vibrational spectrum (presumably, due to the lattice expansion caused by the dissolved hydrogen). The splitting of the fundamental modes remains virtually unchanged as the peaks for vibrations polarised along the  $c$ - and  $a$ -axis, respectively, are located at 99.3 and 129.5 meV in  $\text{ReH}_{0.2}$  instead of 100 and 130 meV in  $\text{ReH}_{0.09}$ .

We could only find one structural feature that distinguishes hydrogen solutions in rhenium from the solutions in other group VI–VIII transition metals. This is its highly anisotropic volume expansion with increasing hydrogen concentration.



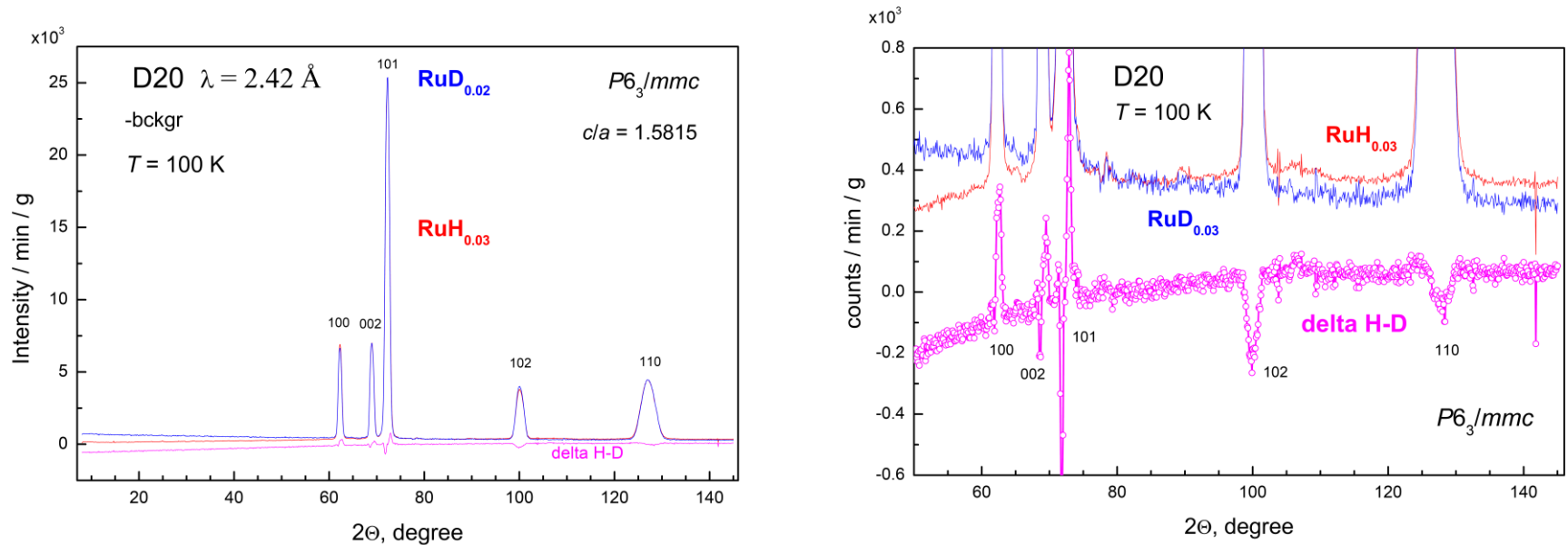
The significant decrease in the  $c/a$  ratio of Re-H solutions with increasing hydrogen concentration agrees qualitatively with the higher energy of optical H vibrations in the basal plane than along the  $c$ -axis, as found in the INS experiment. In fact, the higher vibrational energy indicates stronger H-Re interactions in the basal plane, and, being repulsive, those should lead to a larger relative increase in the  $a$ -parameter on hydrogenation.

The  $c/a$  ratio of pure Re metal at room temperature is virtually independent of pressure up to 216 GPa, though the unit cell volume of the metal decreases by as much as 26.6% [Y. K. Vohra et al., *Phys. Rev. B* 36 (1987) 9790]. This suggests nearly isotropic Re-Re interactions in Re without hydrogen.

# Solid interstitial solutions

## Ru-H

Ruthenium is an *hcp* 4*d*-metal of group VIII and it is located at the centre of the block of group VI–VIII 3*d*- and 4*d*-metals that form hydrides with close-packed metal lattices, in which hydrogen occupies octahedral interstitial positions. Powder and single-crystalline samples of solid hydrogen and deuterium solutions in *hcp* ruthenium with  $x \approx 0.03$  were synthesized at 9 GPa and 325°C and studied at ambient pressure and  $T = 95$  K by neutron diffraction using the high-luminosity D20 diffractometer (ILL) and by INS at  $T = 5$  K using the IN1-BeF neutron spectrometer (also at ILL).



The powder  $RuH_{0.03}$  and  $RuD_{0.03}$  samples weighed 1.4 g each. The neutron cross-section is negative for H atoms and positive for D atoms. The difference **delta H-D** (see the left figure) between the patterns of the Ru-H and Ru-D samples therefore doubles the changes introduced by the H and D atoms in the intensity of neutron scattering from the Ru lattice. As seen from the equations presented on the next slide, one can decide between the octahedral and tetrahedral coordination of hydrogen in the *hcp* structure of Ru in favour of the octahedral model on a qualitative level by analysing the signs of peaks in the **delta H-D** difference spectrum.

For **tetra-loading** is:  $F_{hkl}^{tet} = F_{hkl}^{Ru} \left\{ 1 + c_H \frac{b^H}{b^{Ru}} \exp \left[ -\frac{B^H - B^{Ru}}{(2d_{hkl})^2} \right] \cos \frac{\pi d}{4} \exp \pi d \right\}$ , where is  $F_{hkl}^{Ru} = b^{Ru} \exp \left[ -\frac{B^{Ru}}{(2d_{hkl})^2} \right] \left\{ 1 + \exp \left[ -2\pi i \left( \frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] \right\}$

$$\left| F_{hkl}^{tet} \right|^2 = \left| F_{hkl}^{Ru} \right|^2 \left\{ 1 + C_{hkl}(H) \cos \frac{\pi d}{4} \cos \pi d \right\}^2; \quad \left| F_{hkl}^{tet} \right|^2 : \left| F_{hkl}^{Ru} \right|^2 \cong 1 + 2C_{hkl}(H) \cos \frac{\pi d}{4} \cos \pi d; \quad C_{hkl}(H_i) = c^H \frac{b^{H_i}}{b^{Ru}} \exp \left[ -\frac{B^{H_i} - B^{Ru}}{(2d_{hkl})^2} \right], \quad i=1,2 \quad (H, D);$$

introduction  $C_{hkl} = -C_{hkl}(H) + C_{hkl}(D) > 0$ , then differential isotopic spectrum (in a.u.):

$$\text{Delta H-D (\%)} = \left\{ \left| F_{hkl}^{tet} \right|^2_{(H)} - \left| F_{hkl}^{tet} \right|^2_{(D)} \right\} : \left| F_{hkl}^{tet} \right|^2_{(Ru)} \cong -2C_{hkl} \cos \frac{\pi d}{4} \cos \pi d;$$

$$\text{For octa-loading is: } F_{hkl}^{oct} = F_{hkl}^{Ru} \left\{ 1 + C_{hkl}(H) \frac{\exp \left[ -2\pi i \left( \frac{2h+k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] 2 \cos \frac{\pi d}{2}}{1 + \exp \left[ -2\pi i \left( \frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right]} \right\} = F_{hkl}^{Ru} \{ 1 + A_{hkl} C_{hkl}(H) \},$$

$$\text{where } A_{hkl} = \frac{\exp \left[ -2\pi i \left( \frac{2h+k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] 2 \cos \frac{\pi d}{2}}{1 + \exp \left[ -2\pi i \left( \frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right]}, \quad \text{for } l=2n+1 \text{ and any } h,k: \quad A_{hk(2n+1)}=0$$

$$\left| F_{hkl}^{oct} \right|^2 = \left| F_{hkl}^{Ru} \right|^2 \{ 1 + A_{hkl} C_{hkl}(H) \} \{ 1 + A_{hkl}^* C_{hkl}(H) \} \cong \left| F_{hkl}^{Ru} \right|^2 \{ 1 + C_{hkl}(H) [A_{hkl} + A_{hkl}^*] \};$$

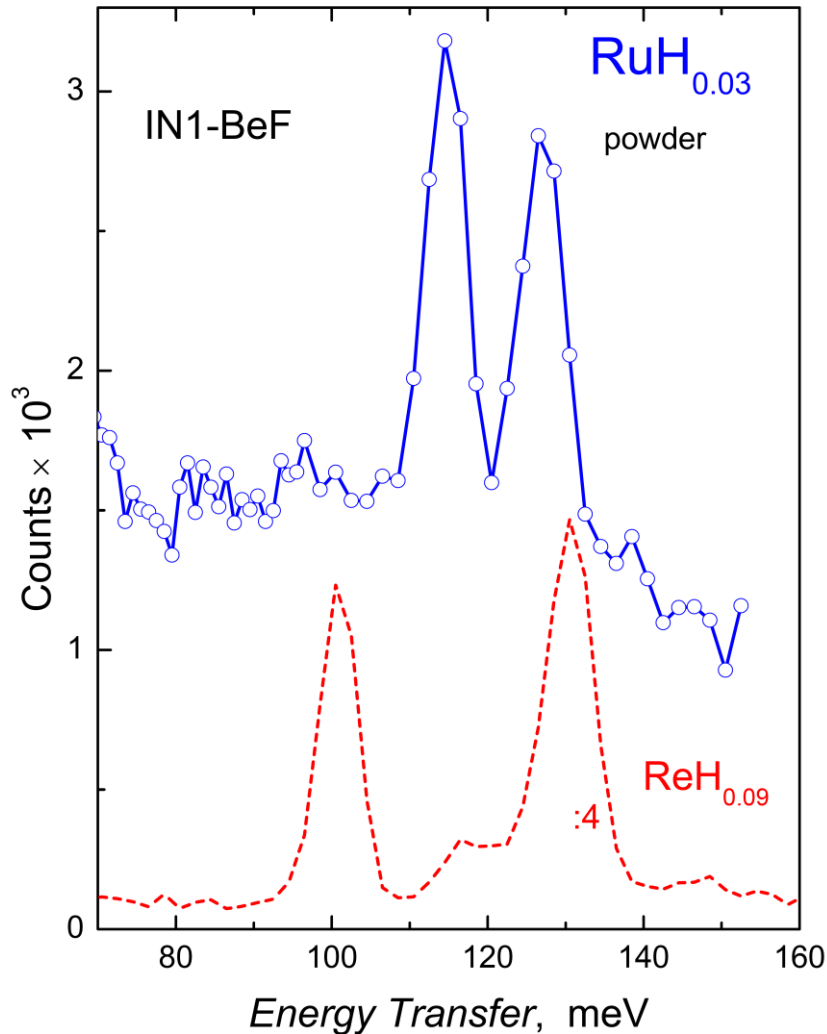
$$\text{Delta H-D (\%)} = \left\{ \left| F_{hkl}^{oct} \right|^2_{(H)} - \left| F_{hkl}^{oct} \right|^2_{(D)} \right\} : \left| F_{hkl}^{oct} \right|^2_{(Ru)} \cong -C_{hkl} [A_{hkl} + A_{hkl}^*];$$

$$A_{100} = \frac{2 \exp \left[ \frac{-4\pi i}{3} \right]}{1 + \exp \left[ \frac{-2\pi i}{3} \right]} = \frac{2 \left( -0.5 + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right)}{\left( 1 - 0.5 - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right)} = -2; \quad A_{102} = \frac{(-2) \left( -0.5 + i \frac{\sqrt{3}}{2} \right)}{\left( 0.5 - i \frac{\sqrt{3}}{2} \right)} = 2; \quad A_{002} = \frac{2(-1)}{1+1} = -1; \quad A_{101}=0; \quad A_{110} = \frac{2(+1)}{1+1} = 1.$$

A Rietveld profile analysis of the ND patterns gives  $x_H = 2.3 \pm 0.4$  at. % and  $x_D = 1.9 \pm 0.4$  at. % for the studied powder Ru-H and Ru-D samples using the octahedral model. The ratio of  $c/a = 1.5815$  was virtually the same for both samples and coincided with that of pure Ru metal.

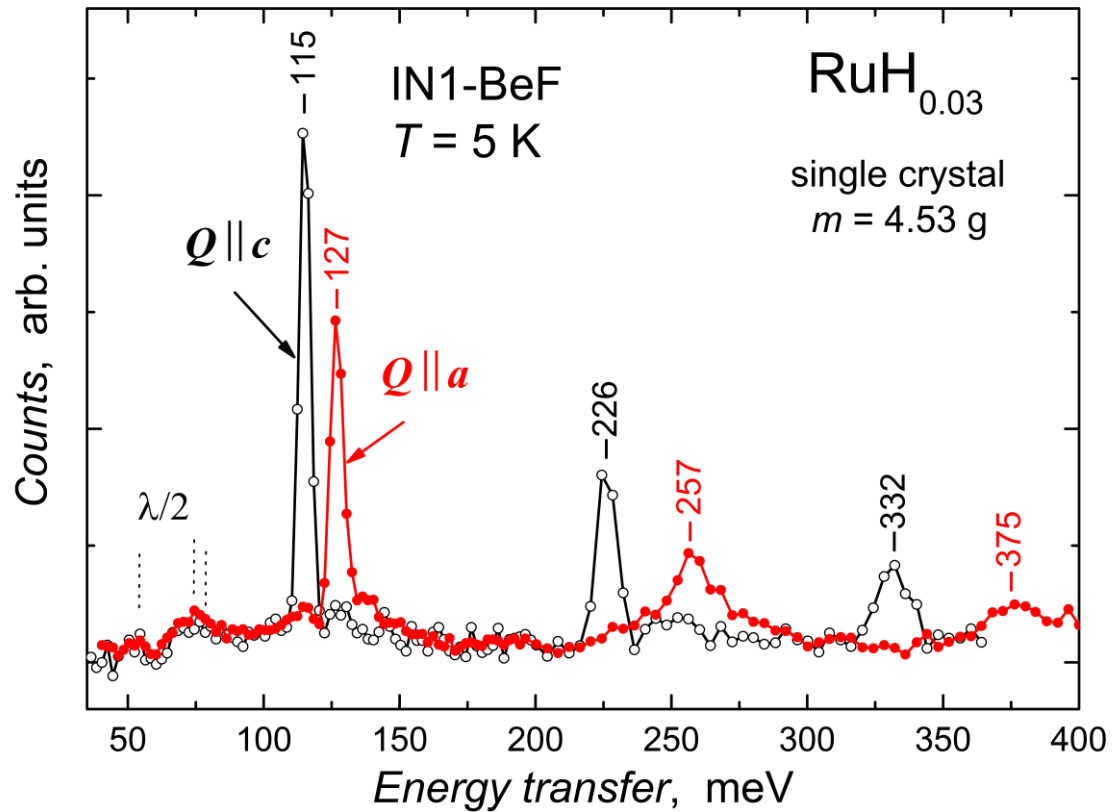
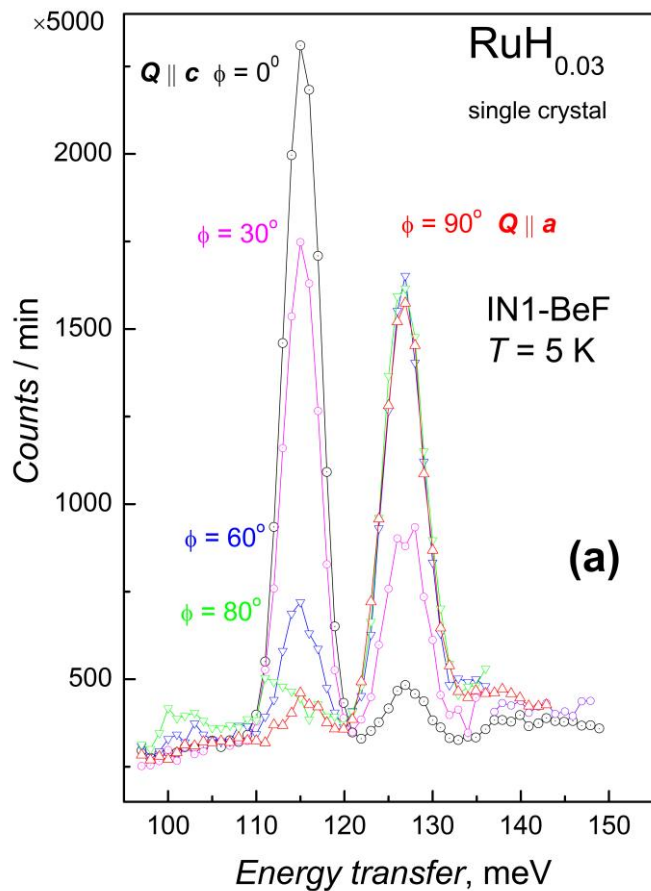
Any significant displacement of the H or D atom from the centre of the octahedral site worsened the structure refinement. The examined Ru-H sample could therefore be considered as a disordered solid solution of hydrogen randomly occupying positions at the centres of octahedral interstices in the *hcp* metal lattice.

Two  $\text{RuH}_{0.03}$  samples have been studied by INS at 5 K using the IN1-BeF spectrometer at ILL. One of them was the same 1.4 g powder sample that had been examined by neutron diffraction and another one was a single-crystalline sample weighing 4.53 g and made of 3 discs 8.4 mm in diameter and 2.4 mm thick.



The investigation of the powder sample showed that the fundamental band of H optical vibrations in  $\text{RuH}_{0.03}$  is split into two well-resolved peaks. The peaks are centred at 114 and 126 meV and have approximately equal intensities.

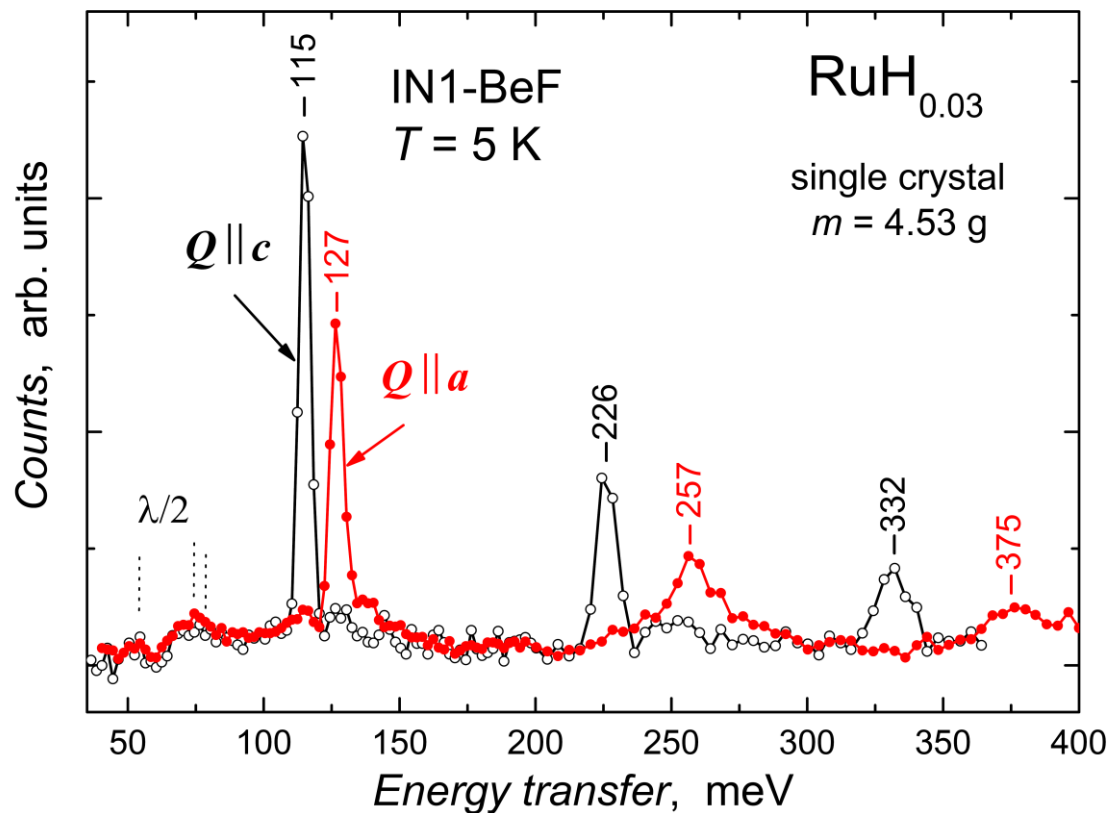
One peak can be attributed to a non-degenerate vibrational mode of hydrogen atoms polarized along the  $c$ -axis. Another peak will then result from two degenerate modes polarized perpendicular to this axis, i.e., in the hexagonal basal plane. The intensity ratio of these peaks should therefore be 1:2.



To determine the polarization of these fundamental peaks, we studied the single-crystalline  $\text{RuH}_{0.03}$  sample. The sample was mounted in the cryostat with its  $a$ -axis aligned vertically and measured in different orientations adjusted by rotation about the  $a$ -axis. The experiment showed that the peak at 115 meV arises from H vibrations along the  $c$ -axis and the peak at 127 meV from H vibrations in the basal plane.



The optical H vibrations polarised along the  $c$ -axis in  $\text{RuH}_{0.03}$  demonstrated a nearly harmonic behaviour and gave narrow peaks of the first, second and third harmonics at 115, 226, 332 meV. The peaks resulting from H vibrations in the basal plane were centred at 127, 257, 375 meV and the higher two of them were significantly smeared.



In a dynamical model assuming only harmonic longitudinal forces acting along the lines connecting one H atom with the six nearest Ru atoms, the experimentally observed ratio  $E_2/E_1 = 115/127$  for excitations along the  $c$ -axis and perpendicular to it requires  $c/a = (E_2/E_1) \cdot (c/a)_{\text{id}} \approx 1.48$ . The  $\text{RuH}_{0.03}$  solid solution, however, has a much larger axial ratio of 1.5815. The intensity ratio of these peaks cannot be explained either because the fundamental optical band composed of two peaks with equal intensities is incompatible with any reasonable symmetry of the potential well for independent 3-dimensional oscillators.

# Solid interstitial solutions

## Pd-Au-H

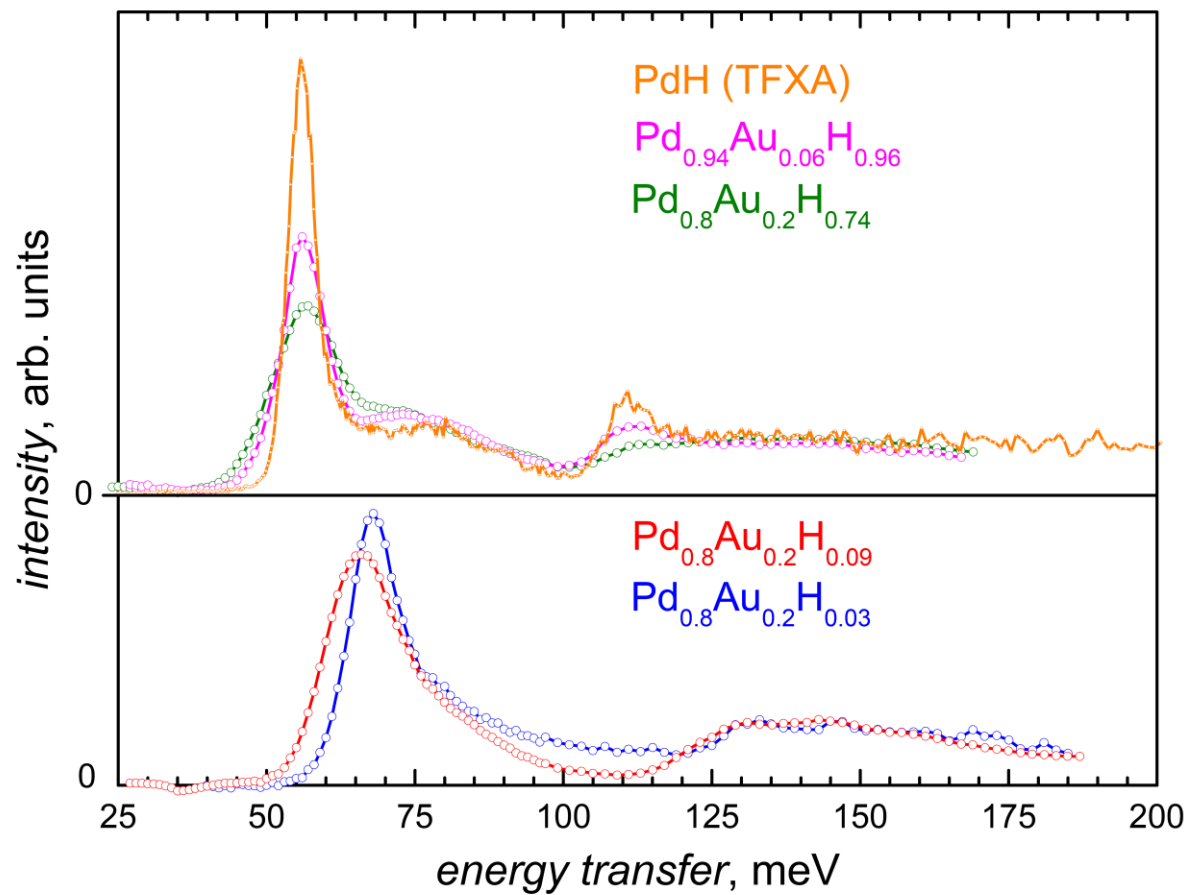
Непосредственное изучение разбавленных растворов водорода в палладии ( $\alpha$ -фазы) НРН методами трудноосуществимо. При комнатной температуре большое и трудно рассчитываемое плечо справа от фундаментального пика дает многофононное рассеяние. При понижении температуры экспоненциально падает максимальная концентрация водорода и выделяется гидрид  $\text{PdH}_{0.6}$  – почти весь водород оказывается в этом гидриде, и НРН спектр от раствора тонет в спектре от гидрида.

## **Растворы Pd-Au-H моделируют слабый раствор Pd-H**

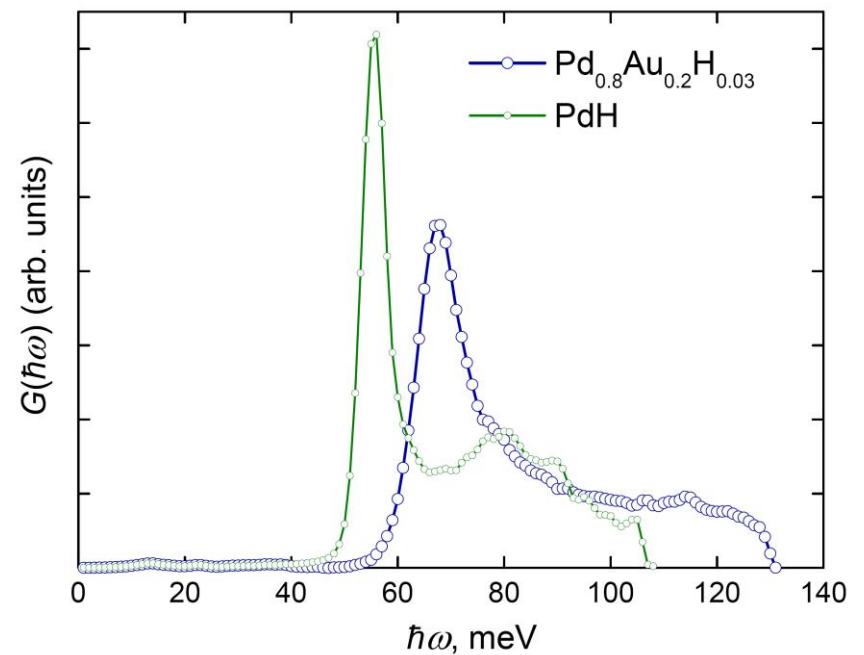
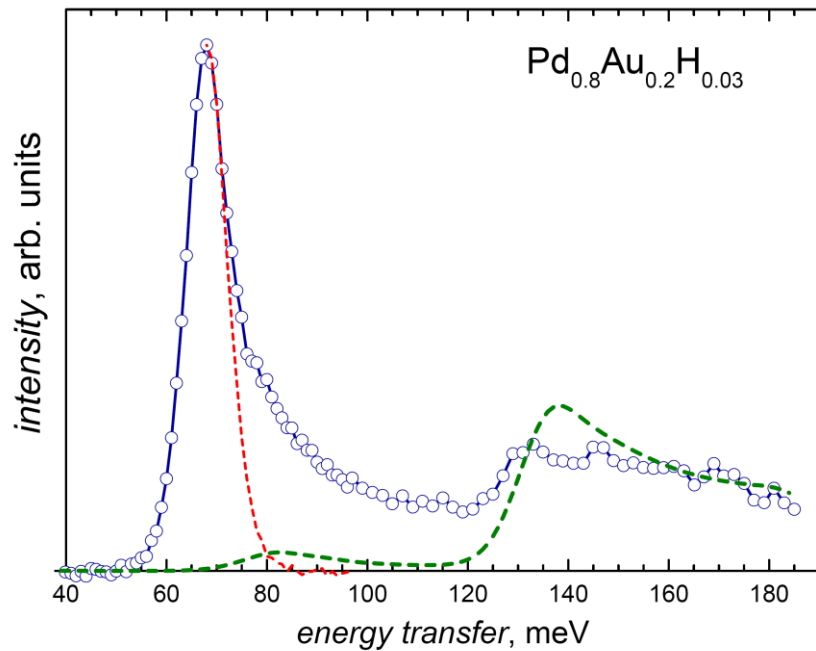
Проблему оказалось возможным решить, изучив методом НРН растворы Pd-Au-H. Критическая температура расслоения твердых растворов Pd-Au-H на первичный раствор и гидрид быстро понижается с ростом концентрации золота, а максимальная растворимость водорода в первичном растворе при каждой выбранной температуре, соответственно, растет.

В таких растворах при невысоких концентрациях водород занимает только междоузлия, в окружении которых нет атомов золота [1]. Такие междоузлия беспорядочно распределены по объему металла, что дополнительно препятствует кластеризации водорода, тем самым позволяя считать взаимодействие водород-водород в решетке малым.

[1] M. Baier et al. *Z. Physik. Chem. N. F.* 179 (1993) 309.

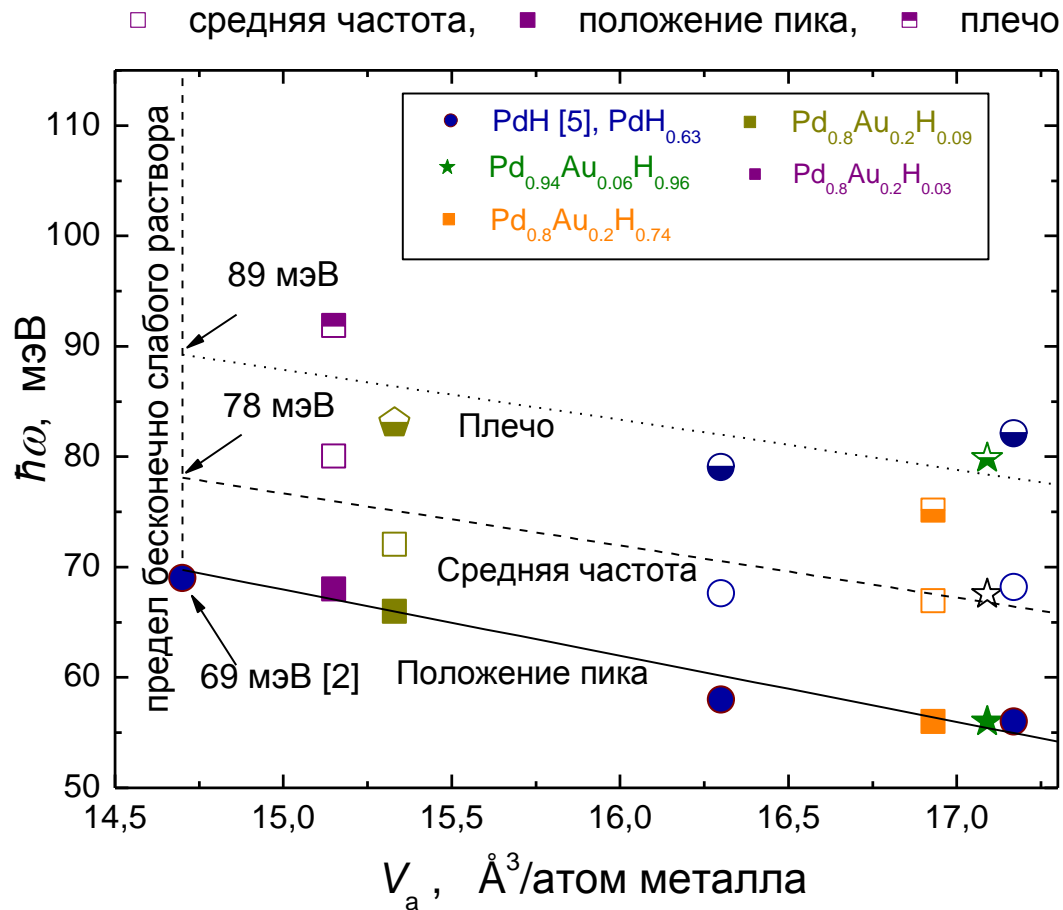


NRH спектры как разбавленных, так и концентрированных растворов водорода (гидридов) в ГЦК сплавах Pd-Au с 20 ат.% Au, изученные ранее на нейтронном спектрометре IN1-BeF (ILL, Франция) при 5 K, продемонстрировали наличие интенсивного плеча у фундаментального пика со стороны высоких энергий (спектр PdH, выбранный для сравнения, был промерен на спектрометре TFXA (ISIS, UK) при 25 K [D.K. Ross, V.E. Antonov et al., *Phys. Rev. B* 58 (1998) 2591]).

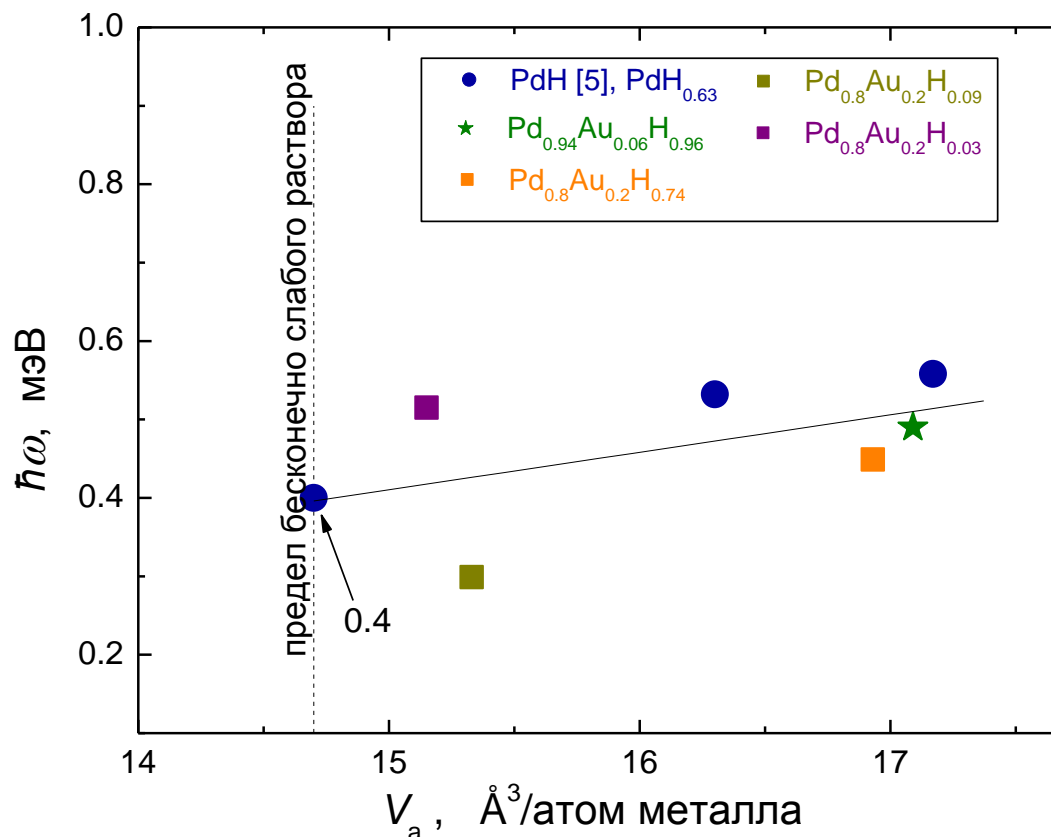


Чтобы отделить пик от плеча на всех изученных спектрах, левый склон пика был зеркально отражен относительно вертикальной оси, проходящей через его максимум. Полученный узкий симметричный пик был затем вычтен из спектра  $G(\omega)$ , а оставшаяся интенсивность мы приписали плечу (см. левый рисунок).

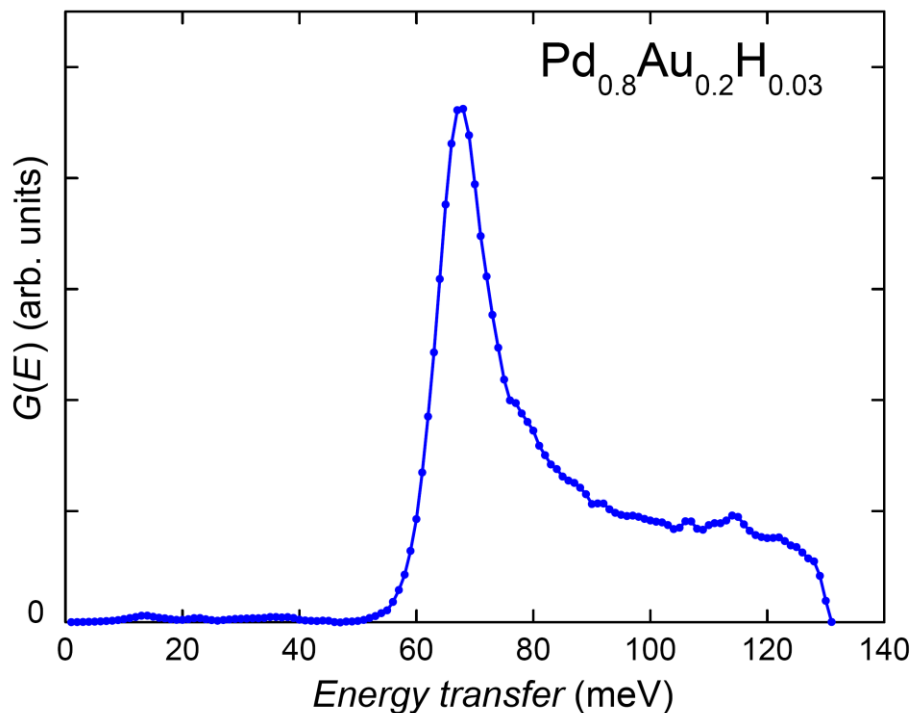
И водород, и золото увеличивают параметр ГЦК решетки палладия. Параметры спектра бесконечно разбавленного раствора водорода в палладии мы оценили, построив график свойств спектров для 6 образцов с различными концентрациями H и Au как функцию удельного объема на атом металла. Экстраполяция на объем палладия без водорода дала для положения основного пика энергию **69 мэВ**.



Если не считать выпавшей точки для раствора  $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{H}_{0.09}$ , то относительная интенсивность плеча оптического пика практически не зависит ни от содержания золота в сплавах, ни от концентрации водорода. Следовательно, приблизительно такое плечо должен иметь и пик в спектре  $G(\omega)$  бесконечно разбавленного раствора Pd-H.



Таким образом, НРН исследование твердых ГЦК растворов  $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{H}_x$  показало, что при уменьшении концентрации водорода вплоть до  $x = 0.03$  ширина оптической зоны остается примерно той же, что и у концентрированных растворов (гидридов), и не стягивается в узкий пик локальной моды колебаний примеси Н, чего следовало бы ожидать, исходя из кубической симметрии позиции Н в решетке.

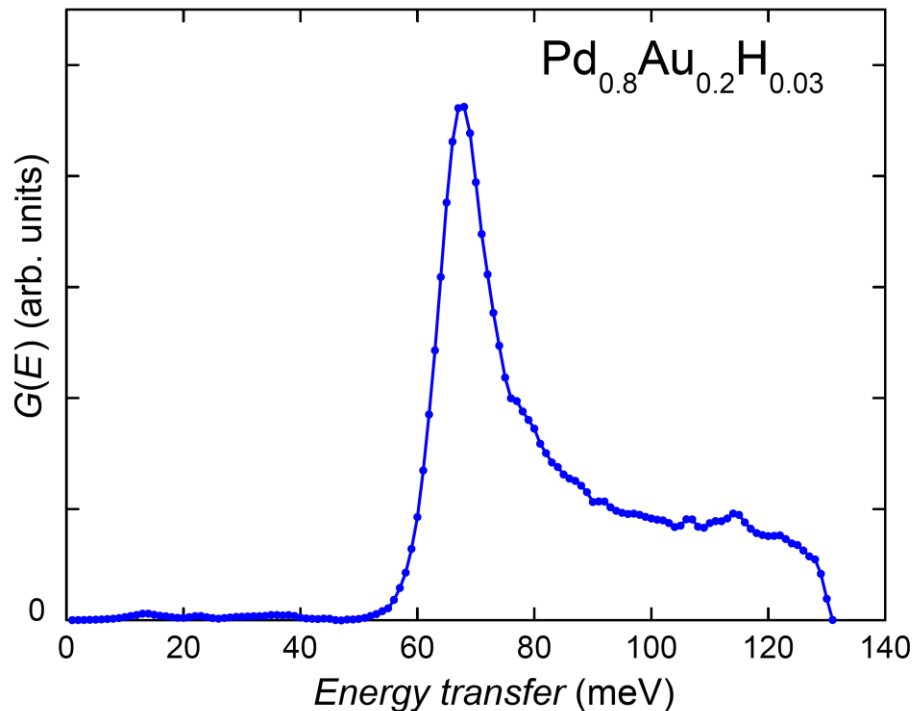


Спектр оптических колебаний раствора  $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{H}_{0.03}$  с минимальной концентрацией водорода мы взяли в качестве спектра бесконечно разбавленного раствора Pd-H.



Реальность наличия большого плеча у фундаментального оптического пика в бесконечно разбавленных растворах Pd-H мог бы показать успех в описании изотопического эффекта в растворимости водорода.

Частоты пиков колебаний примесных атомов H и D в палладии, измеренные прямым методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН), оказались много ниже, чем это следовало из большого числа измерений изотопического эффекта в растворимости водорода. Объяснить это расхождение не удавалось более 40 лет. Его причиной был объявлен сильный ангармонизм оптических колебаний водорода в палладии.



Наличие плеча увеличивает средневзвешенную частоту оптических колебаний водорода.

Условием равновесия между газообразным водородом и твердым раствором водорода в металле с атомным отношением  $H/Pd = x$  является

$$G_{H_2} = 2G_H(P, T, x)$$

Для моля идеального газа справедливо:  $G_{H_2}(T, P) = G_{H_2}(T, P_0) + RT \log \left[ \frac{P}{P_0} \right]$

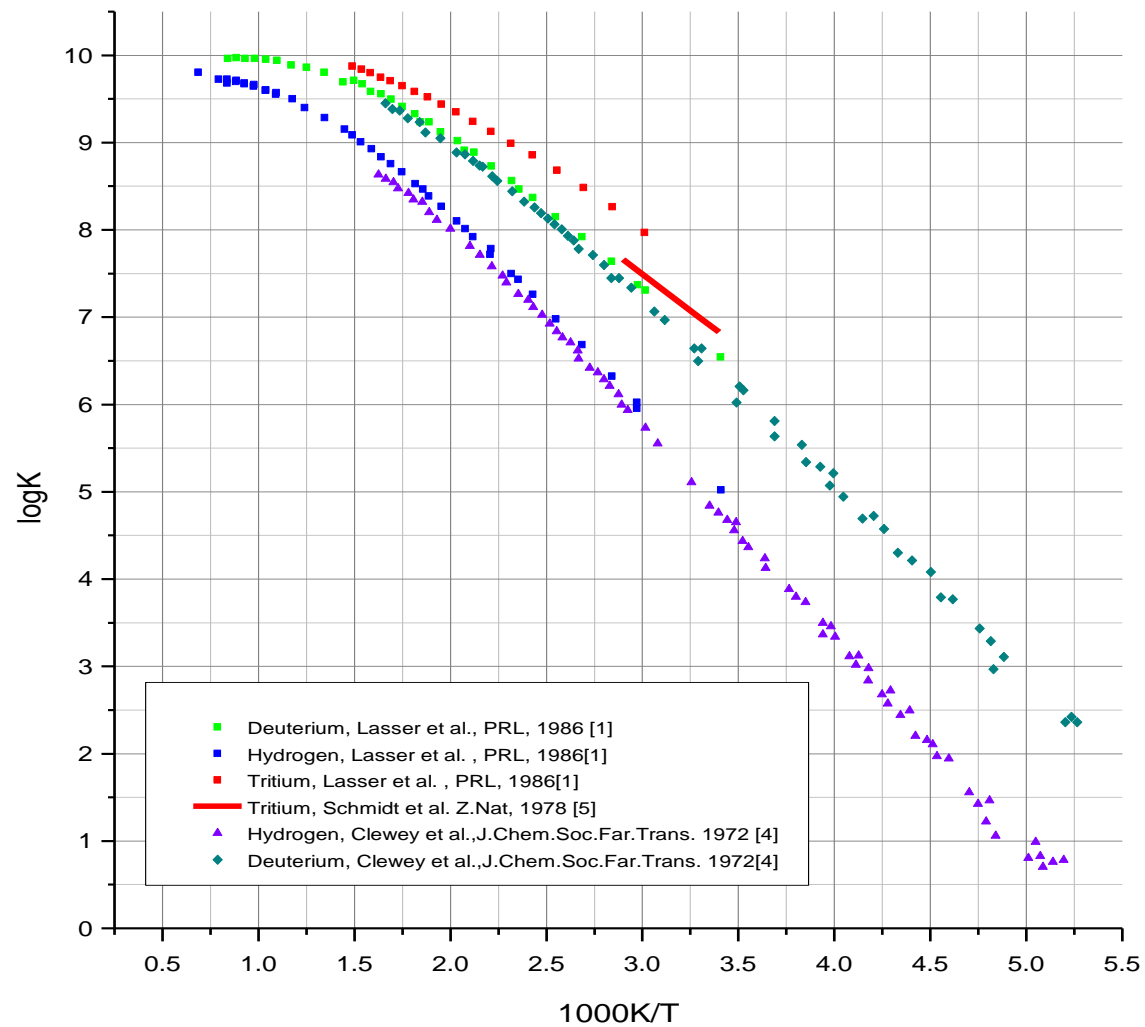
Для бесконечно разбавленного раствора, когда взаимодействие между атомами водорода в решетке палладия пренебрежимо мало, в приближении идеального раствора можно записать:

$$G_H^\infty(T, P) = G_H(T) + RT \log \left[ \frac{x}{1-x} \right]$$

Для константы равновесия  $K = \frac{[H_2]}{[H^\infty]^2} = \frac{P}{x^2} (1-x)^2$  получаем выражение:

$$\log[K_H(T)] = \{2G_H^\infty(T) - G_{H_2}(T, P_0)\} / RT$$

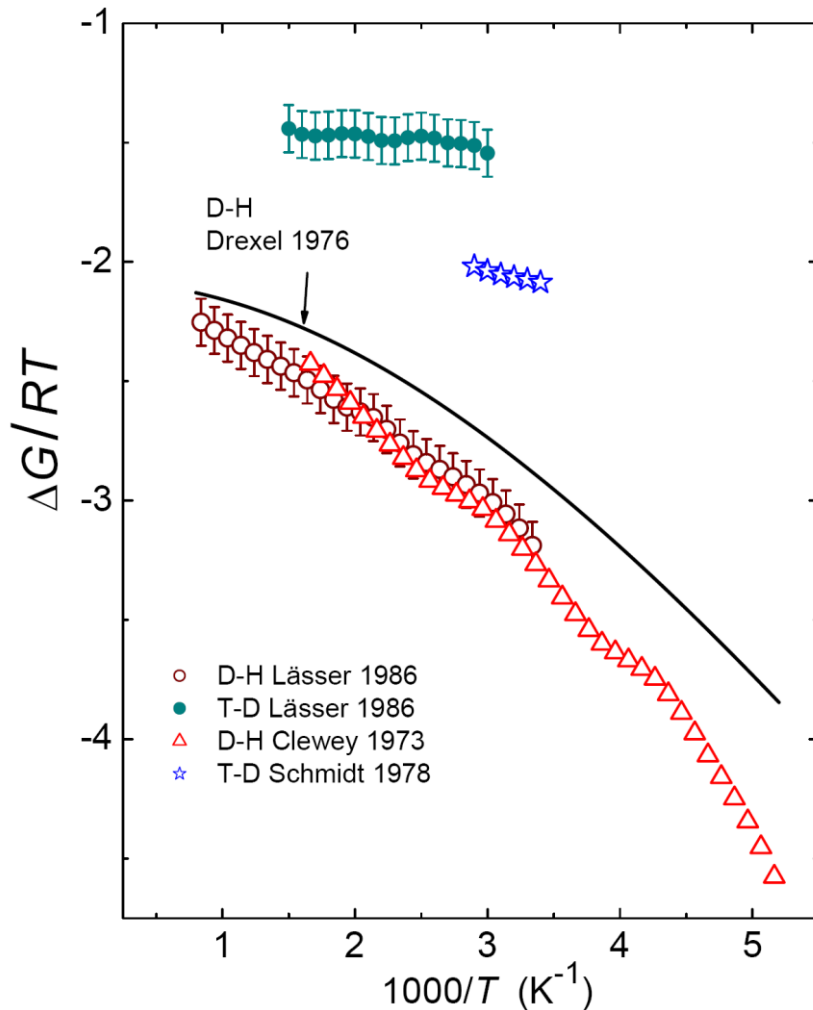
Это так называемый закон Сивертса – обнаружен экспериментально в начале прошлого века.



Имеется довольно много работ с экспериментальными данными по растворимости изотопов водорода в палладии. Доступные данные собраны на рисунке.

Для двух различных изотопов можно получить выражение (на примере D, H):

$$(G_D^\infty - G_H^\infty) / RT = \frac{1}{2} \log[ K_D / K_H ] + (G_{D_2} - G_{H_2}) / 2RT$$



Drexel *et al.* [*J. Chem. Solids* **37** (1976) 1135], исследовав твердые растворы Pd-H и Pd-D методом НРН, обнаружили пики при энергиях  $68 \pm 2$  meV и  $48 \pm 4$  meV соответственно. Пики были отнесены к частотам Эйнштейна.

Зависимость  $\Delta G/RT$ , рассчитанная в эйнштейновской модели, показана на рисунке сплошной линией.

Наблюдается несоответствие модели эксперименту.

Для подгонки требуются неприемлемо большие эйнштейновские частоты порядка 80 мэВ, значительно выходящие за пределы возможной ошибки в энергии в работе Drexel *et al.*

Чтобы как-то описать эксперимент, потенциальную яму для водорода стали считать существенно непараболической (ангармонической). Предлагались самые различные варианты введения ангармонизма, вплоть до того, что уже третье-четвертое возбужденное колебательное состояние водорода считалось находящимся выше края ямы, и движение атомов водорода становилось надбарьерным – поступательным и нелокализованным [W.A. Oates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73* (1977) 407]. Проблема снимается, если оптический пик имеет плечо.

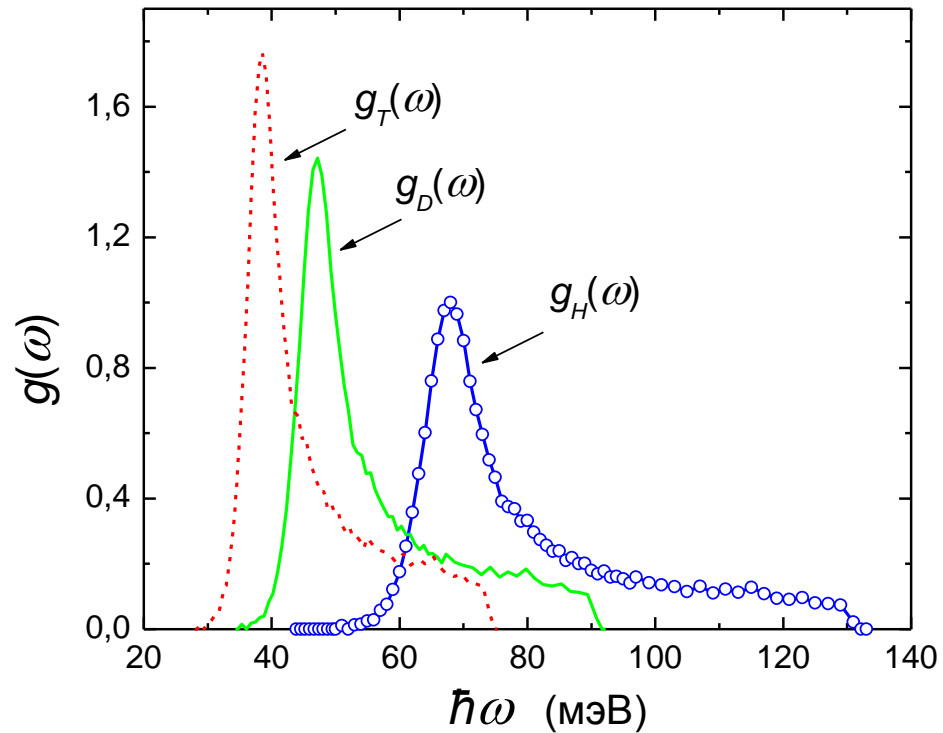
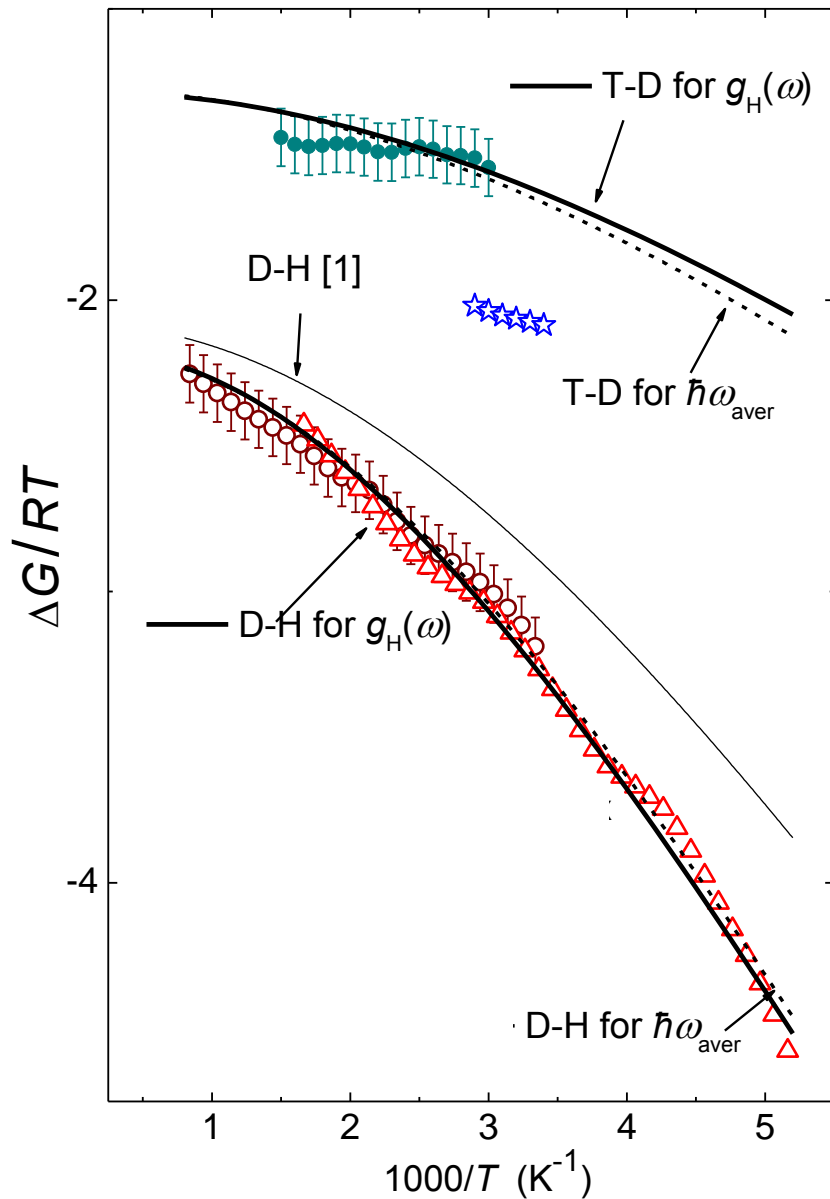
Разность свободных энергий растворов водорода и дейтерия с плотностями оптических фононных состояний  $g_H(\omega)$  и  $g_D(\omega)$  была записана в виде:

$$G_H^\infty(T) - G_D^\infty(T) = N_A \int \frac{3}{2} \hbar \omega [g_H(\omega) - g_D(\omega)] d\omega + \\ + 3RT \int \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right) \right] [g_H(\omega) - g_D(\omega)] d\omega + 3\Delta_{HD}$$

$\Delta_{HD}$  – разность положения дна одномерного сечения потенциальной ямы для атомов H и D.

В гармоническом приближении должно выполняться соотношение  $g_D(\omega) = r g_H(r\omega)$ , где константа  $\sqrt{m_D/m_H} \approx \sqrt{2}$  если силовые константы для атомов H и D одинаковы, и может отклоняться от  $\sqrt{2}$ , если силовые константы различны. Множитель  $r$  перед  $g_H(r\omega)$  сохраняет нормировку.

# Результаты подгонки по параметрам $r$ и $\Delta$



$$r_{\text{HD}} = \sqrt{2.06 \pm 0.03}$$

$$\Delta_{\text{HD}} = 1.1 \pm 0.3 \text{ мЭВ}$$

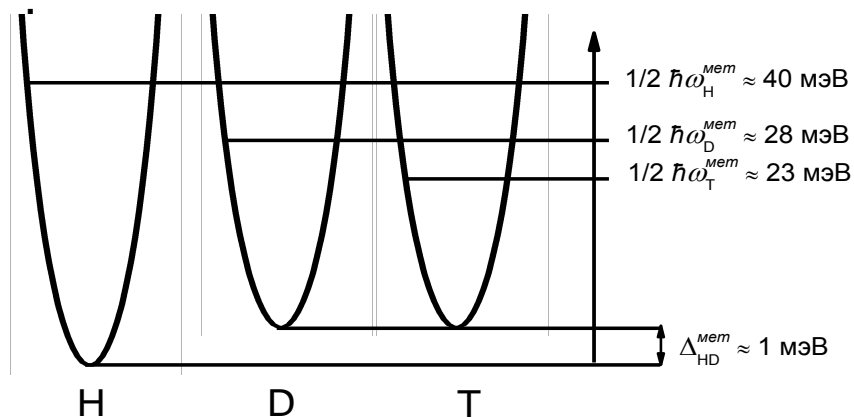
$$r_{\text{DT}} = \sqrt{1.53} \approx \sqrt{3/2}$$

$$\Delta_{\text{DT}} \approx 0$$

Пунктирные линии на предыдущем слайде – подгонка в модели Эйнштейна, модифицированной добавкой  $3\Delta_{HD}^{мет}$

$$G_H^\infty(T) - G_D^\infty(T) = 3RT \ln \left( \frac{1 - \exp\left[\frac{-\hbar\omega_H^{мет}}{kT}\right]}{1 - \exp\left[\frac{-\hbar\omega_D^{мет}}{kT}\right]} \right) + \frac{3}{2} N_A (\hbar\omega_H^{мет} - \hbar\omega_D^{мет}) + 3\Delta_{HD}^{мет}$$

Подгоночными параметрами служили  $\Delta_{HD}^{мет}$  и величина  $\Delta_{HD}^{мет} = \omega_H^{мет} / \omega_D^{мет}$



Значения подгоночных параметров практически не изменились:

$$r_{HD}^{мет} = \sqrt{2.06} \quad \text{и} \quad \Delta_{HD}^{мет} = 1 \quad \text{мЭВ};$$

$$r_{DT}^{мет} = \sqrt{1.52} \quad \text{и} \quad \Delta_{DT}^{мет} = 0 \quad \text{мЭВ}.$$

Дополнительно появились значения эффективных Эйнштейновских энергий  $\omega_H^{мет} = 80$  мЭВ;  $\omega_D^{мет} = 56$  мЭВ;  $\omega_T^{мет} = 45$  мЭВ и мЭВ. Эффективная энергия мЭВ хорошо согласуется со средневзвешенной энергией  $\hbar\omega_{grav} = 78$  мЭВ оптической зоны  $g_H(\omega)$  для бесконечно разбавленного раствора Pd-H.

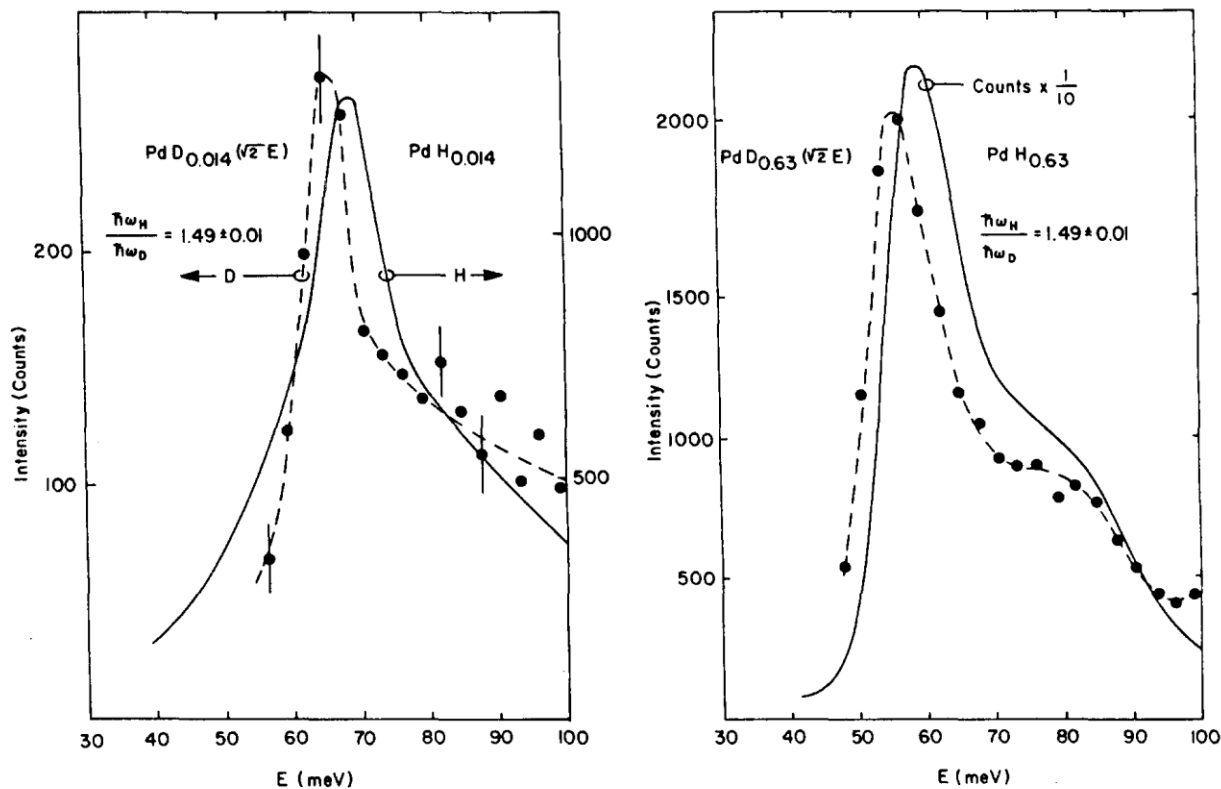


Fig. 2. A comparison of  $\alpha$  and  $\beta$ -phase  $\text{PdH}_x$  and  $\text{PdD}_x$ . The solid lines are smooth curves drawn through the data for  $\text{PDH}_x$  data, while the points and dashed lines represent the data for  $\text{PdD}_x$ , plotted at  $\sqrt{2}$  times the actual energy transfer in order to facilitate comparison. For a harmonic oscillator with the same potential, the two curves would be superposed in both cases

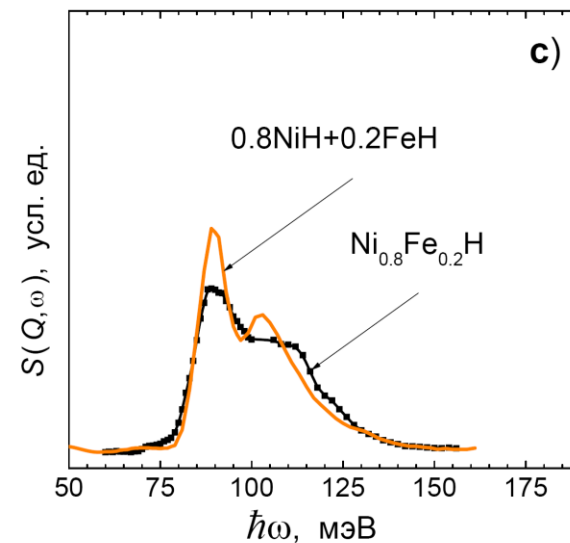
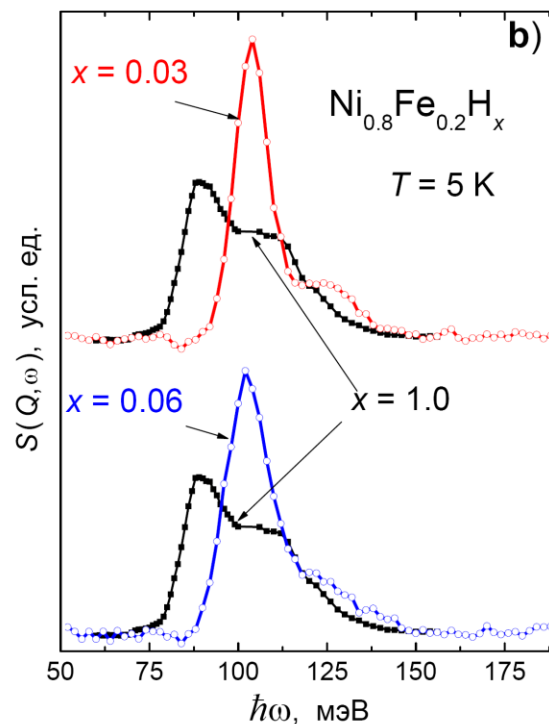
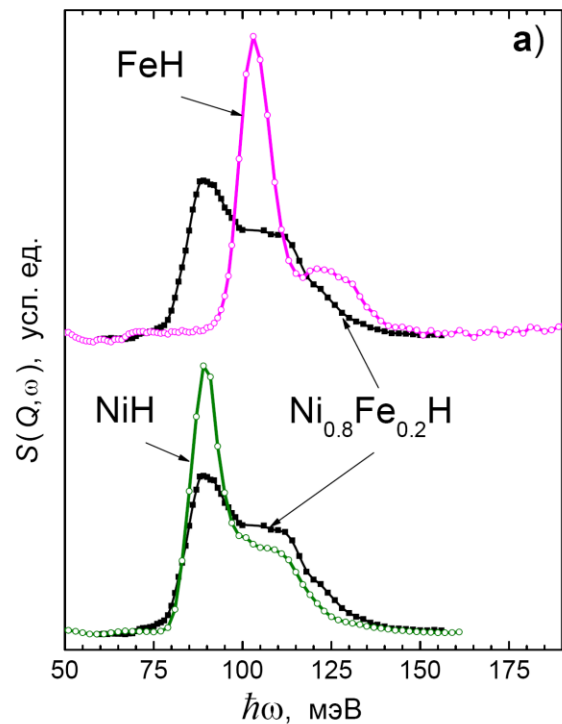
Один наш результат, однако, оказался несовместимым с имеющимися экспериментальными данными [J.J. Rush et al., *Z. Phys. B - Condensed Matter* 55, 283-286 (1984)].

Согласно этой работе, энергии колебаний H и D в Pd относятся как 1.49 (левый рисунок), что значительно отличается от полученного нами значения  $r_{\text{HD}} = \sqrt{2.06 \pm 0.03} \approx 1.44$ , близкого к гармоническому.



# Solid interstitial solutions

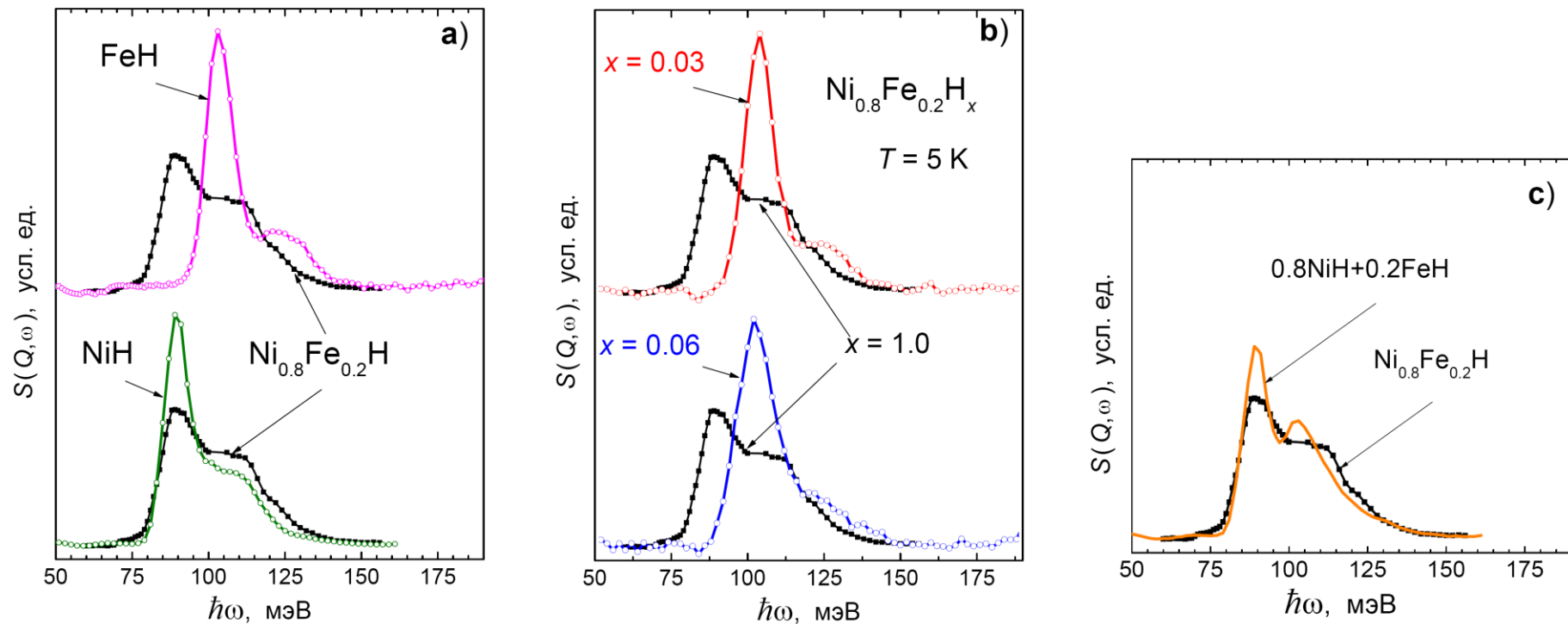
## Ni-Fe-H



Спектры неупругого рассеяния нейтронов при  $T = 5$  К, промеренные на спектрометре IN1-BeF (ИЛЛ, Гренобль) для образцов NiH [V.E. Antonov et al., *Europhys. Lett.* 51 (2000) 140] и FeH [V.E. Antonov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 6427] (рис. 1a)

Спектры твердых ГЦК растворов  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{H}_x$  с  $x = 0.03, 0.06$  и  $1.0$  (рис. 1b)

Суперпозиция 80/20 спектров NiH и FeH (рис. 1c).



Как видно из рис. 1с, НРН спектр раствора  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{H}_x$  с  $x = 1.0$ , в котором атомы водорода занимают все октаэдрические междуузлия [V.E. Antonov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 6427], удовлетворительно описывается суммой спектров  $\text{NiH}$  и  $\text{FeH}$ , нормированных на число атомов  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  в сплаве  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ . Это согласуется с известным фактом, что неупругое рассеяние нейтронов носит довольно локальный характер и, как правило, в основном определяется ближайшим окружением атома-рассеивателя. Резонно полагать, что рассеяние имеет тот же характер и в случае раствора  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{H}_x$  с  $x = 0.03$ .

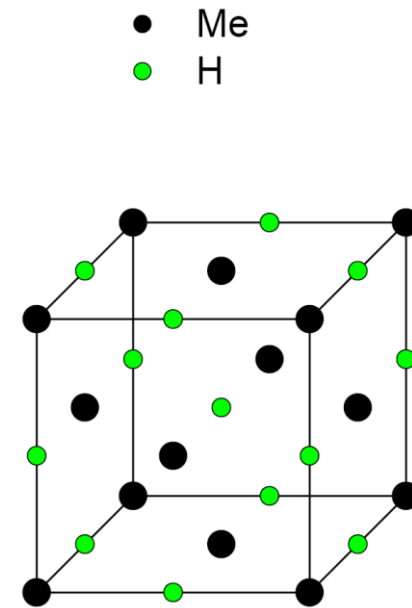
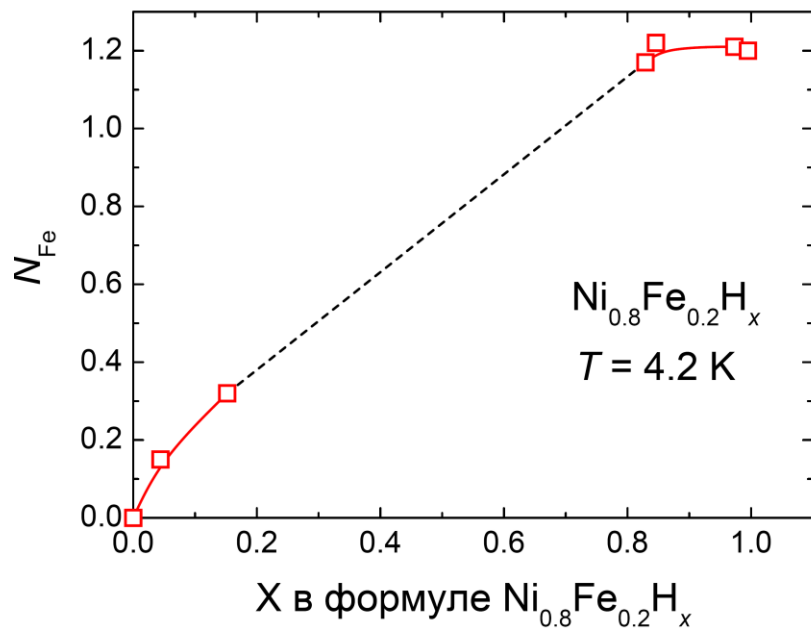
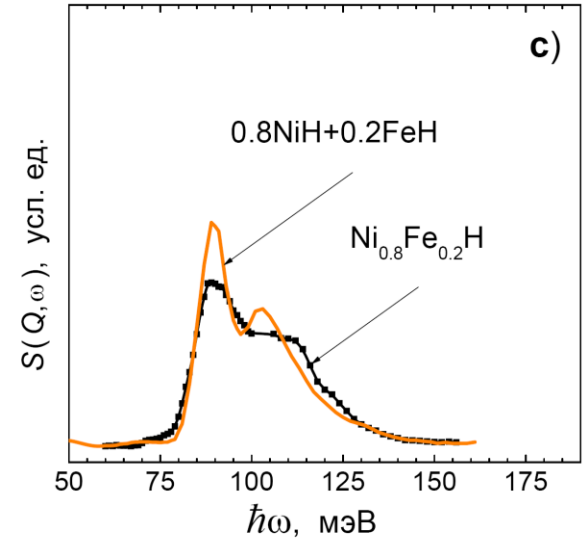
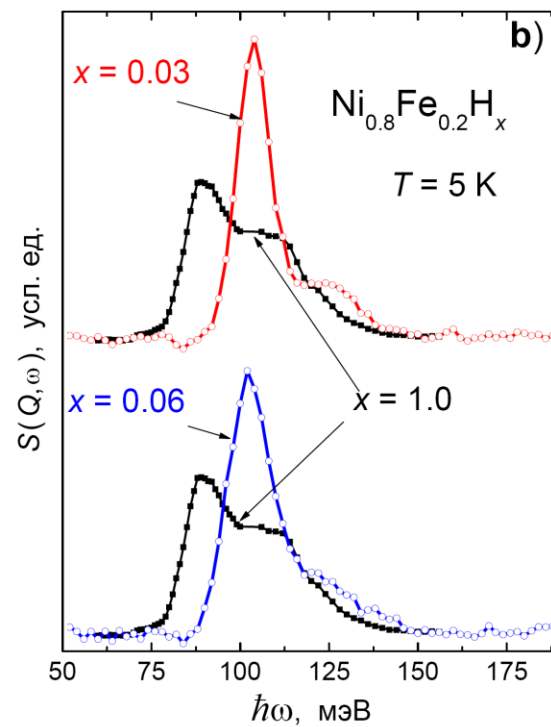
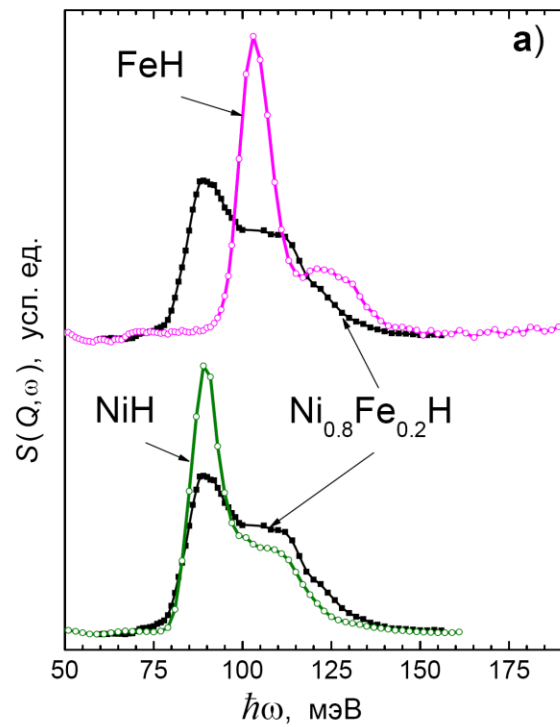


Рисунок слева. Среднее число  $N_{\text{Fe}}$  атомов Fe, окружающих атом H в твердых растворах водорода в неупорядоченном ГЦК сплаве  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  по данным Мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  [V.E. Antonov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 6427]. При беспорядочном размещении атомов H по октаэдрическим междуузлиям сплава должно быть  $N_{\text{Fe}} = 1.2$  вне зависимости от концентрации водорода x в растворах  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{H}_x$ .

В растворе с  $x = 1.0$  у атома H в первой координационной сфере имеется в среднем  $N_{\text{Fe}}(1.0) = 1.2$  атомов железа, а в растворе с  $x = 0.03$  это число уменьшается до  $N_{\text{Fe}}(0.03) \approx 0.11$ .



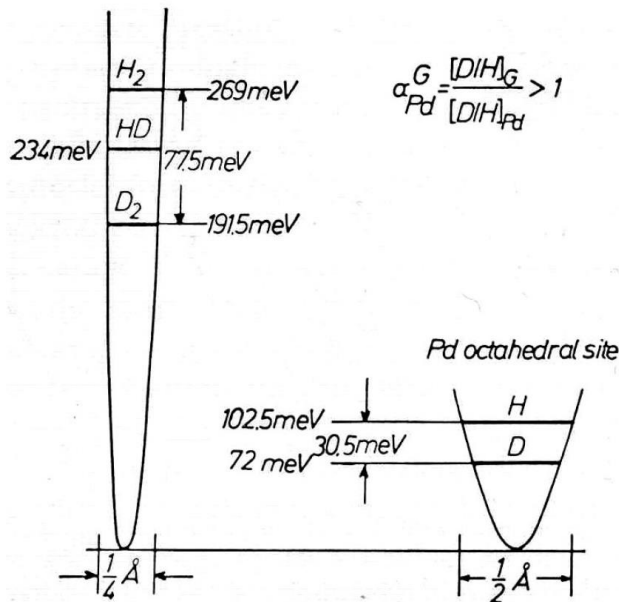
Если даже предположить, что вся интенсивность рассеяния на атомах водорода, у которых есть в соседях атомы железа, у образца  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{0.03}$  попадает в область правого плеча основного оптического пика, то интегральная интенсивность этого плеча составит  $0.2 \cdot N_{\text{Fe}}(0.03) / N_{\text{Fe}}(1.0) \approx 2\%$  от общей интенсивности всей оптической полосы. Как видно из рис. 1b, экспериментальная интенсивность этого плеча примерно в 10 раз выше, и, следовательно, плечо имеет иное происхождение.

Из рис. 1b видно также, что интенсивность плеча не выказывает никакой тенденции к уменьшению при уменьшении концентрации водорода в твердом растворе в 2 раза, от  $x = 0.06$  до  $0.03$ , а общая ширина полосы оптических колебаний в растворе с  $x = 0.03$  примерно та же, что и у гидрида NiH (рис. 1a).

Таким образом, НРН исследование твердых ГЦК растворов  $Ni_{0.8}Fe_{0.2}H_x$  показало, что при уменьшении концентрации водорода вплоть до  $x = 0.03$  ширина оптической зоны остается примерно той же, что и у концентрированных растворов (гидридов), и не стягивается в узкий пик локальной моды колебаний примеси Н, чего следовало бы ожидать, исходя из кубической симметрии позиции Н в решетке.

Этот вывод полностью согласуется с результатами НРН исследования твердых ГЦК растворов  $Pd_{0.8}Au_{0.2}H_x$  и указывает на то, что **Н-Н взаимодействие в разбавленных растворах водорода в переходных металлах неправильно описывается существующими теориями на качественном уровне.**

**THANK YOU FOR  
YOUR ATTENTION**



In the difference between the solubilities of deuterium and protium in metals, the contribution from the zero vibrations is dominating:

$$\Delta_{HD} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} (\hbar\omega_{H_2} - \hbar\omega_{D_2}) - 3 \cdot \frac{1}{2} (\hbar\omega_H - \hbar\omega_D)$$

If  $\Delta_{HD} > 0$  as in the case of Pd, then the protium uptake is preferable.  $\Delta_{HD} = 0$  при  $\hbar\omega_H \approx 83$  мэВ.

At final temperatures, the reactions  $Me + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow MeH$  and  $Me + \frac{1}{2}D_2 \rightarrow MeD$  are controlled by

$$\begin{aligned} \Delta G_{HD}^0 &= \Delta G_H^0 - \Delta G_D^0 = \\ &= (G_{MoH}^0 - G_{MoD}^0) - \frac{1}{2} (G_{H_2}^0 - G_{D_2}^0) \end{aligned}$$

where  $\frac{1}{2} (G_{H_2}^0 - G_{D_2}^0)$  can be taken from tables, while the Einstein model gives for the metal:

$$G_{MoH}^0 - G_{MoD}^0 \approx 3N_A kT \ln \left[ \frac{\left( 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_H}{kT}\right) \right)}{\left( 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right) \right)} \right] - N_A \frac{3}{2} (\hbar\omega_H - \hbar\omega_D).$$

The value of  $\Delta G_{HD}^0$  is vanishingly small over a wide temperature interval if  $\hbar\omega_H \approx 120$  meV.