

УДК 541.44.412

СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ДЕЙТЕРИДОВ $CeNi_3D_x$

© 2007 г. С. А. Лушников*, А. М. Балагуров***, И. А. Бобриков***, В. Н. Вербецкий*,
В. П. Глазков**, В. А. Соменков**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

***Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Поступила в редакцию 28.09.2006 г.

Проведен синтез дейтеридов интерметаллида $CeNi_3$ при нормальном и высоком давлении дейтерия. С помощью рентгеновской и нейтронной дифракции определены типы позиций и позиционные параметры атомов металлов и дейтерия и установлено, что в дейтеридах сохраняется структурный тип исходного соединения $CeNi_3$ с расширенной кристаллической решеткой. Увеличение содержания дейтерия до состава $CeNi_3D_{5,2}$ приводит к частичной аморфизации образца. Данные о различном изменении объема решетки в соединениях с низкой и высокой концентрацией дейтерия указывают на наличие как частично ионной, так и частично металлической связи между металлом и дейтерием.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей, определяющих структурные и объемные изменения в гидридах переходных металлов и сплавов при изменении концентрации водорода важно как для понимания характера связи в этих соединениях, так и для прогнозирования возможностей их технического применения. При исследовании взаимодействия интерметаллических соединений (ИМС) с водородом особый интерес представляют соединения RT_3 (R – редкоземельный металл, T – переходный металл), относящиеся к структурным типам $PuNi_3$, $CeNi_3$, и родственные им. Их структура состоит из блоков хорошо изученных соединений RT_2 (со структурой $MgZn_2$) и RT_5 (со структурой $CaCu_5$), послойно расположенных вдоль оси z , и является промежуточной между двумя типами этих соединений. В результате исследований, выполненных различными методами, установлено, что при гидридообразовании у некоторых соединений происходит значительное анизотропное расширение решетки, в то время как другие гидриды имеют кристаллическую решетку со слабо выраженной анизотропией. Природа анизотропии до сих пор остается неясной. В [1] при исследовании соединений CeY_2Ni_9 и LaY_2Ni_9 со структурой типа $PuNi_3$ было установлено, что металлическая матрица гидрида CeY_2Ni_9 анизотропно расширена и водород распределен в блоке RT_2 , в то время как в гидриде LaY_2Ni_9 со слабой анизотропией водород локализован в обоих структурных блоках – RT_2 и RT_5 . Исследование валентного состояния Ce показало, что его валентность снижается незначительно и соответствующее увеличение металлического радиуса не может вызвать ани-

тропного расширения решетки гидрида. В то же время в ряде работ [2–4] обнаружено, что характерной особенностью гидридов $CeNi_3$, синтезированных при низком давлении водорода, является значительное анизотропное расширение кристаллической решетки вдоль оси z , достигающее 30%, при этом в базисной плоскости изменение периодов решетки незначительно. В работе [5] установлено, что при образовании дейтерида $CeNi_3D_{2,8}$ происходит понижение гексагональной симметрии кристаллической решетки с переходом в ромбическую и показано, что атомы водорода в основном заполняют позиции нового типа в блоке RT_2 с другим окружением из металлических атомов по сравнению с позициями в элементарной ячейке исходного интерметаллида. В [6] при использовании высокого давления водорода был проведен синтез гидрида $CeNi_3H_{5,6}$ и методом рентгеновской дифракции установлено, что металлическая матрица сохраняет структурный мотив исходного соединения. Слабая анизотропия решетки гидридов установлена при взаимодействии водорода с ИМС $SmRu_{1,2}Co_{1,8}$ и $SmRu_{1,6}Ni_{1,4}$ со структурой $CeNi_3$ [7]. Исследование структуры серии дейтеридов $ErNi_3D_x$ ($x = 1.23, 1.97, 3.75$), выполненное в [8], показало что в соединении с минимальной концентрацией дейтерия ($ErNi_3D_{1.23}$) заполнены позиции блока RT_2 ($18h_7$ и $6c_1$), при повышении концентрации дейтерия ($ErNi_3D_{1.97}$) дополнительно заполняются позиции на границе между фрагментами RT_2 и RT_5 ($18h_2$) и позиция в блоке RT_5 ($18h_8$). В соединении с наибольшей концентрацией дейтерия ($ErNi_3D_{3.75}$) преимущественно заполнены позиции блока RT_2 ($18h_7, 18h_3$ и $6c_3$),

Таблица 1. Состав, периоды решетки и объемные эффекты дейтеридов CeNi_3 , а также гидридов других ИМС

Состав	a , нм	b , нм	c , нм	$V \times 10^3$, нм ³	$\Delta V/V$, %	$(\Delta V/D) \times 10^3$, нм ³
CeNi_3 [9]	0.4945(2)	–	1.648(2)	349	–	–
CeNi_3	0.4964(3)	–	1.653(1)	353	–	–
$\text{CeNi}_3\text{D}_{3.3}$	0.4934(2)	–	2.173(3)	458	29.7	5.3
$\text{CeNi}_3\text{D}_{5.2}$	0.4938(3)	–	2.244(1)	474	34.2	3.9 (1.4)*
$\text{SmRu}_{1.2}\text{Co}_{1.8}$ [7]	0.896	0.516	1.677	775	–	–
$\text{SmRu}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}$ [7]	0.889	0.513	1.678	765	–	–
$\text{SmRu}_{1.2}\text{Co}_{1.8}\text{H}_{4.5}$ [7]	0.973	0.550	1.782	954	23	3.3
$\text{SmRu}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}\text{H}_{3.3}$ [7]	0.911	0.552	1.806	908	19	3.6

Примечание. $\Delta V/D$ – увеличение объема элементарной ячейки на абсорбированный атом дейтерия.

* Величина в скобках соответствует переходу от дейтеридов низкого давления к дейтериду высокого давления.

позиции в блоке RT_5 ($18h_8$) и на границе блоков ($18h_2$) заполнены с меньшей кратностью.

Хотя в приведенных работах установлены некоторые факторы – изменение валентности, заполнение водородом позиций в разных структурных блоках, которые частично проявляют природу искажения решетки гидридов, причины возникновения различной анизотропии решетки при гидридообразовании полностью не выявлены. В [9] исследована структура гидридов соединений CeCo_3 и ErNi_3 с разной анизотропией решетки – сильной для интерметаллида с легким и слабой – с тяжелым РЗМ. Полученные данные по объемным эффектам гидридов CeCo_3 и ErNi_3 хорошо согласовались с результатами по объемным расширениям бинарных гидридов f - и d -металлов [10]. Для объяснения различного поведения интерметаллидов при гидридообразовании было сделано предположение о различном характере связи водорода с металлической подрешеткой: преимущественно ионном для f -металлов (водород как акцептор) и преимущественно металлическом для d -металлов (водород как донор) с опустошением sp - и насыщением d -зоны. Эту гипотезу можно использовать и для объяснения сильной анизотропии решетки гидрида CeNi_3 , выяснив характер заполнения позиций водородом в структуре соединений с низкой и высокой концентрацией водорода. Из расчетов, выполненных в [4], следует, что в гидридах интерметаллидов со структурным типом RT_3 максимальное содержание водорода находится в пределах 5.6–6.0 атомов водорода на формульную единицу. Поэтому при использовании высокого давления можно получить гидриды с различной концентрацией водорода, в которых водород заполняет оба структурных фрагмента. Цель настоящей работы заключалась в исследовании структуры гидридов соединения CeNi_3 , синтезированных при нормальном и высоком давлении водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец сплава CeNi_3 готовили из чистых металлов электродуговой плавкой в инертной атмосфере и затем отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 240 ч при температуре 1020 К. Синтез дейтеридов проводили на установке высокого давления (до $p_{D_2} = 0.2$ ГПа) [11] и при низком давлении (до $p_{D_2} = 0.01$ ГПа) на установке типа Сивертса. При синтезе дейтеридов низкого давления дейтерий подавали в реактор порциями при $p_{D_2} \leq 0.1$ МПа в каждой порции, при этом подачу каждой новой порции проводили после поглощения предыдущей. Такой метод позволяет избежать образования рентгеноаморфных продуктов. После синтеза дейтеридов низкого давления в системе постепенно увеличивали давление до максимального. Образованные дейтериды пассивировали – охлаждали и выдерживали при температуре жидкого азота (77 К) на воздухе для предотвращения потери водорода. Количество абсорбированного дейтерия контролировалось термодесорбцией.

Данные по нейтронной дифракции получали на дифрактометре “Диск” ($\lambda = 0.166$ нм) в РИЦ “Курчатовский Институт” и на Фурье-дифрактометре высокого разрешения в ОИЯИ по время-пролетной методике. Полученные экспериментальные спектры рассчитывали по программам Fullprof и Мрия. Составы дейтеридов, определенные методом термодесорбции, незначительно отличались от составов, рассчитанных по нейтронографическим данным. Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометрах Rigaku и ThermoARL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный рентгенографический и нейтронографический анализ сплава CeNi_3 показал, что он является однофазным с периодами решетки соответствующими данным [12] (табл. 1, рис. 1а).

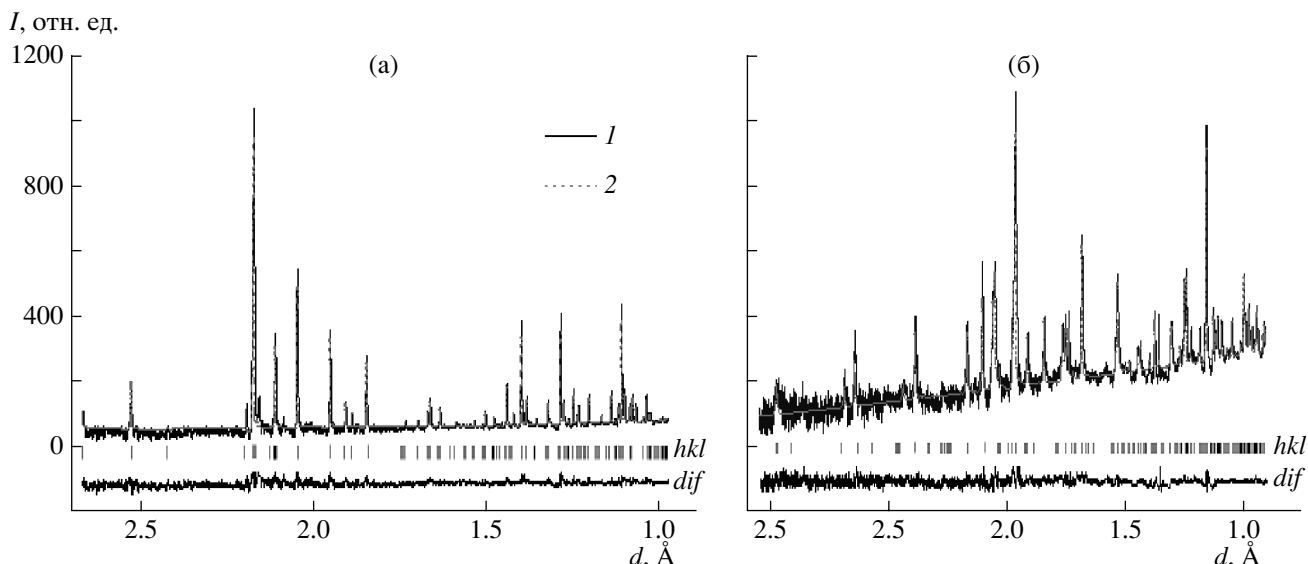


Рис. 1. Нейтронограммы CeNi₃ (а) и CeNi₃D_{3.3} (б), полученные по времяпролетной методике: 1 – экспериментальный спектр, 2 – расчетная модель.

Полученные в настоящей работе рентгенографические и нейтронографические данные (рис. 1б, 2), согласующиеся между собой, показывают, что структура металлической матрицы CeNi₃D_{3.3} и CeNi₃D_{5.2} представляет собой анизотропно расширенную элементарную ячейку исходного ИМС CeNi₃ с измененными координатами металлических атомов вдоль оси *z*. При этом увеличение периода решетки *c* достигает около 30%. На рентгенограмме дейтерида CeNi₃D_{3.3} по сравнению с дейтеридом CeNi₃D_{2.8} отсутствуют пики ромбической структуры, описанной в [5]. Ромбическая и гексагональная ячейки очень близки (различие лишь в нескольких слабых пиках на рентгенограммах, которые могут быть обусловлены примесными фазами) и дают близкие значения R_w , так что деформация решетки в любом случае при переходе от CeNi₃D_{2.8} к CeNi₃D_{3.3} невелика.

По нейтронным данным было установлено, что в дейтериде с низкой концентрацией дейтерия CeNi₃D_{3.3} (табл. 2, рис. 3) в большей степени заполнены позиции 24*l*₁, 24*l*₂, 12*k*₁ и в меньшей – 4*f*₁. Позиции 24*l*₁ и 12*k*₁ содержат наибольшее количество церия в огранке пустот (координация RT₂), 24*l*₂ и 4*f*₁ – меньшее (координация RT₃), при этом позиции 24*l*₁ и 4*f*₁ находятся в структурном блоке RT₂, 24*l*₂ – в блоке RT₅ и 12*k*₁ лежит на границе блоков RT₂ и RT₅. Экспериментальные данные по структуре дейтеридов, полученные на дифрактометре “Диск” и на Фурье-дифрактометре высокого разрешения, незначительно различаются по заселенности позиций и по координатам атомов. При дальнейшем увеличении количества дейтерия начинается частичная аморфизация металлической матрицы – на нейтронограмме CeNi₃D_{5.2}

присутствует галло (рис. 2). Из-за присутствия аморфной фазы полученные структурные данные являются менее точными. В CeNi₃D_{5.2} (табл. 2, рис. 3) происходит дозаполнение уже частично заселенных позиций 24*l*₁, 24*l*₂, 12*k*₁, 4*f*₁ и возможно заполнение позиции октаэдрического типа 6*h*₁.

Сравнительный анализ межатомных расстояний в дейтеридах с различной концентрацией водорода показал, что происходит неравномерное увеличение расстояний между атомами металла. Например, в позиции 24*l*₁ в CeNi₃D_{3.3} (рис. 3, 4, табл.

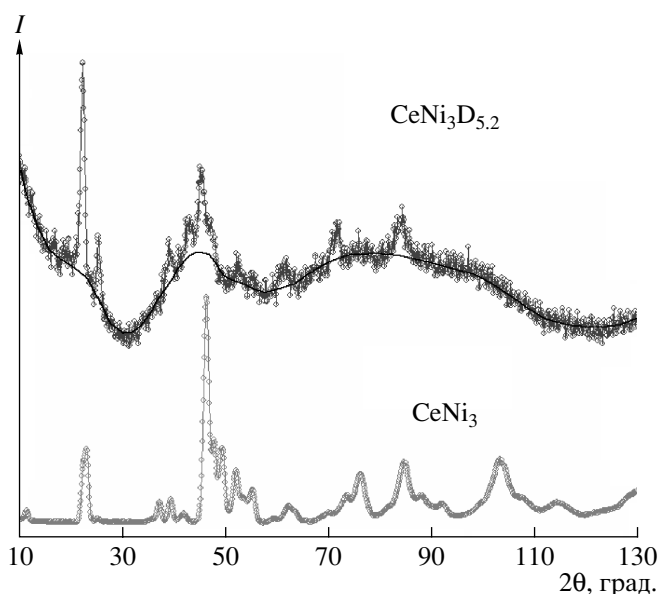


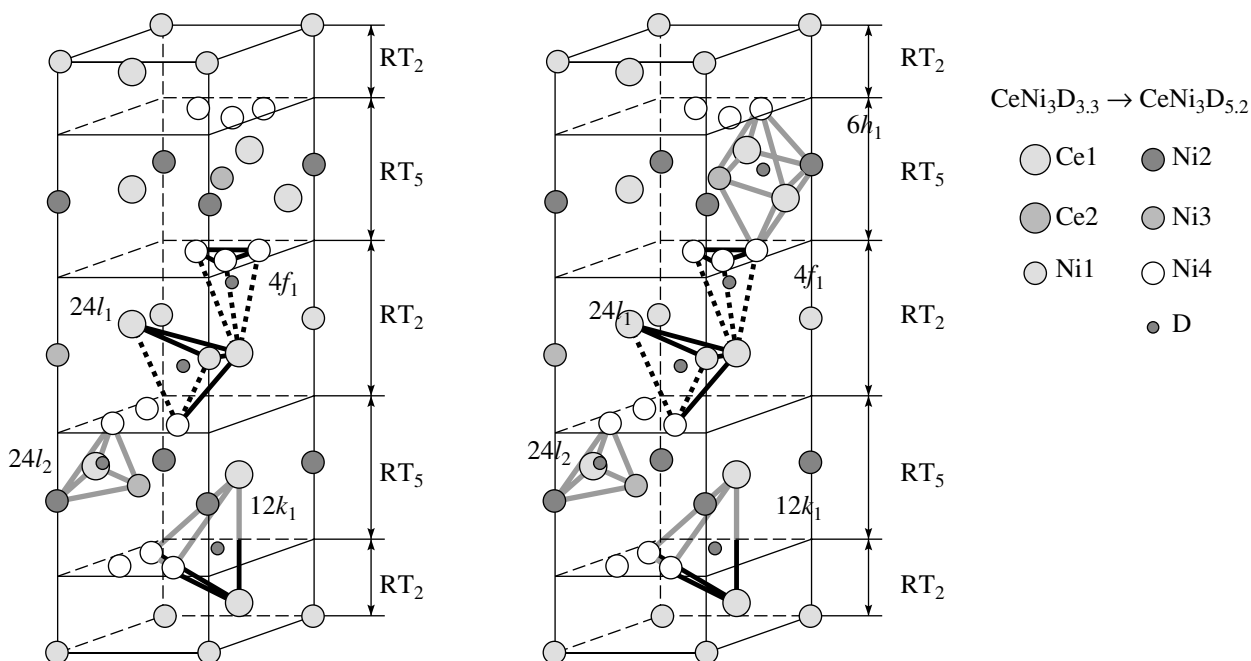
Рис. 2. Нейтронограммы CeNi₃ и CeNi₃D_{5.2}.

Таблица 2. Структурные параметры дейтеридов CeNi_3

Атом	Позиция	Число атомов в эл. ячейке	$\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$			$\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$			
			x	y	z	x	y	z	
Ce1	2c	2.0	0.333	0.666	0.25	2.0	0.333	0.666	0.25
Ce2	4f	4.0	0.333	0.666	0.061(2)	4.0	0.333	0.666	0.059(3)
Ni1	2a	2.0	0	0	0	2.0	0	0	0
Ni2	2b	2.0	0	0	0.25	2.0	0	0	0.25
Ni3	2d	2.0	0.333	0.666	0.75	2.0	0.333	0.666	0.75
Ni4	12k	12.0	0.833(2)	0.666(2)	0.146(1)	12.0	0.833(1)	0.666(1)	0.140(3)
D1	24l ₂	6.0(1)	0.802(2)	0.137(1)	0.292(2)	8.8(3)	0.799(2)	0.138(3)	0.289(2)
D2	24l ₁	10.1(2)	0.754(1)	0.666(2)	0.443(2)	12.5(2)	0.759(3)	0.669(2)	0.446(2)
D3	4f ₁	1.3(1)	0.333	0.666	0.577(1)	0.8(3)	0.333	0.666	0.570(3)
D4	12k ₁	3.6(2)	0.401(1)	0.802(1)	0.152(2)	4.9(3)	0.402(2)	0.804(2)	0.144(2)
D5	6h	—	—	—	—	2.4(4)	0.166(2)	0.833(2)	0.75
$R_p = 7.0\%$, $R_w = 6.2\%$, $R_B = 8.2\%$, D/ИМС = 3.5						$R_p = 12.4\%$, $R_w = 8.1\%$, $R_B = 14.1\%$, D/ИМС = 5.4			

3) по сравнению с интерметаллидом происходит увеличение расстояния между атомами Ce на 23%, которое затем незначительно (на 1%) уменьшается в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ (0.318 → 0.392 → 0.389 нм). Расстояние между Ce и Ni в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ значительно возрастает (на 50%) и остается таким же большим в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$, что свидетельствует о разрыве связи между Ce и Ni (0.314 → 0.470 → 0.469 нм). Увеличение расстояния между атомами Ce и Ni, лежащими в базисной плоскости, в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и

$\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ достигает 7% по сравнению с исходным интерметаллидом (0.294 → 0.315 → 0.314 нм). Для атомов Ni в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ увеличение межатомного расстояния достигает 35%, что также указывает на разрыв межатомных связей (0.254 → 0.344 → 0.345 нм). Расстояние между Ce и D в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ одинаковое (0.250 нм), в то время как в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ оно различное для разных атомов Ce (0.210 и 0.299 нм), что указывает на смещение атома дейтерия к базисной плоскости. Для

Рис. 3. Заполнение позиций в дейтеридов CeNi_3 .

атомов Ni и D межатомные расстояния в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ примерно одинаковые и различаются не более чем на 2% (0.192 \rightarrow 0.196 нм). Сравнительный анализ для октаэдрической позиции $6h_1$ (рис. 3, табл. 3) показал, что расстояние между атомами Ce и Ni, лежащими в экваториальной плоскости, в ИМС и дейтеридах $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ изменяется незначительно (на 1%). Однако между атомами Ni в вершинах октаэдра и атомами Ce в экваториальной плоскости наблюдается увеличение расстояния в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ на 6% и в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ на 9% (0.320 \rightarrow 0.338 \rightarrow 0.349 нм). Между атомами Ni в вершинах октаэдра и атомами Ni в экваториальной плоскости происходит еще большее увеличение межатомного расстояния в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ (на 14%), в то время как в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ оно уже не меняется (0.249 \rightarrow 0.285 \rightarrow 0.285 нм). Рассмотренная октаэдрическая позиция заполнена дейтерием только в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$, однако увеличение ее объема достигает 12% в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и 21% в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ ($0.959 \times 10^{-3} \rightarrow 1.075 \times 10^{-3} \rightarrow 1.164 \times 10^{-3}$ нм³). Сравнение межатомных расстояний для позиции $24l_2$ структурного блока RT_5 (рис. 3, 4, табл. 3) показало, что между атомами

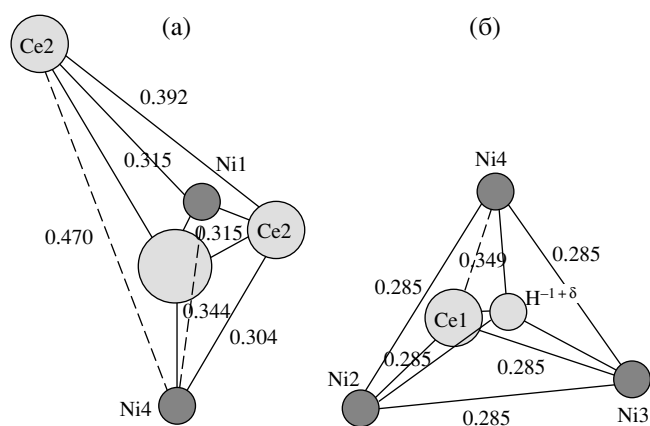


Рис. 4. Положение атомов водорода: $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$, блок RT_2 , позиция $24l_1$ (а), $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$, блок RT_5 , позиция $24l_2$ (б).

Ce и Ni, лежащими в основании тетраэдра, расстояние практически не меняется (около 1%). Однако между атомом Ni в вершине тетраэдра и атомами Ni в основании расстояние увеличивается в

Таблица 3. Межатомные расстояния в CeNi_3 и его дейтеридах

Позиция и фрагмент	<i>d</i> , нм									
	CeNi_3		$\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$			$\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$				
$24l_2$	Ce1–Ni3	0.286	Ce1–Ni3	0.249	Ce1–D	0.278	Ce1–Ni3	0.285	Ce1–D	0.247
RT_5	Ce1–Ni4	0.320	Ce1–Ni4	0.338	Ni2–D	0.171	Ce1–Ni4	0.349	Ni2–D	0.173
	Ce1–Ni2	0.286	Ce1–Ni2	0.285	Ni3–D	0.170	Ce1–Ni2	0.285	Ni3–D	0.171
	Ni2–Ni3	0.286	Ni2–Ni3	0.285	Ni4–D	0.140	Ni2–Ni3	0.285	Ni4–D	0.151
	Ni2–Ni4	0.249	Ni2–Ni4	0.271			Ni2–Ni4	0.285		
	Ni3–Ni4	0.249	Ni3–Ni4	0.271			Ni3–Ni4	0.285		
$24l_1$	Ce2–Ce2	0.318	Ce2–Ce2	0.392	Ce2–D	0.250	Ce2–Ce2	0.389	Ce2–D	0.299
RT_2	Ce2–Ni1	0.294	Ce2–Ni1	0.315	Ce2–D	0.250	Ce2–Ni1	0.314	Ce2–D	0.210
	Ce2–Ni4	0.314	Ce2–Ni4	0.470	Ni1–D	0.192	Ce2–Ni4	0.469	Ni1–D	0.196
	Ce2–Ni4	0.285	Ce2–Ni4	0.304	Ni4–D	0.188	Ce2–Ni4	0.307	Ni4–D	0.190
	Ni1–Ni4	0.254	Ni1–Ni4	0.344			Ni1–Ni4	0.345		
$12k_1$	Ce1–Ce2	0.344	Ce1–Ce2	0.409	Ce1–D	0.225	Ce1–Ce2	0.427	Ce1–D	0.245
RT_2 и KE_5	Ce1–Ni4	0.321	Ce1–Ni4	0.338	Ce2–D	0.220	Ce1–Ni4	0.349	Ce2–D	0.220
	Ce2–Ni4	0.286	Ce2–Ni4	0.304	Ni4–D	0.187	Ce2–Ni4	0.307	Ni4–D	0.189
	Ni4–Ni4	0.248	Ni4–Ni4	0.247			Ni4–Ni4	0.244		
$4f_1$	Ce2–Ni4	0.314	Ce2–Ni4	0.470	Ce2–D	0.471	Ce2–Ni4	0.471	Ce2–D	0.304
RT_2	Ni4–Ni4	0.248	Ni4–Ni4	0.247	Ni4–D	0.248	Ni4–Ni4	0.248	Ni4–D	0.205
$6h$	Ce1–Ni2	0.286	Ce1–Ni2	0.285			Ce1–Ni2	0.286	Ce1–D	0.247
RT_5	Ce1–Ni3	0.286	Ce1–Ni3	0.285			Ce1–Ni3	0.286	Ni2–D	0.143
	Ce1–Ni4	0.320	Ce1–Ni4	0.338			Ce1–Ni4	0.349	Ni3–D	0.143
	Ni2–Ni4	0.249	Ni2–Ni4	0.285			Ni2–Ni4	0.285	Ni4–D	0.248
	Ni3–Ni4	0.249	Ni3–Ni4	0.285			Ni3–Ni4	0.285		

Примечание. Длины связей металл–дейтерий в CeD_2 – 0.239 нм, в NiD_x – 0.186 нм.

Таблица 4. Радиусы пустот в CeNi_3 и атомов дейтерия в его дейтеридах

Позиция	r, нм		
	CeNi_3	$\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$	$\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$
$24l_1$	0.040	0.070	0.110
$6h_1$	0.019	0.018	0.019

$\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ на 9% и в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ на 15% ($0.249 \rightarrow 0.271 \rightarrow 0.285$ нм). Увеличение межатомного расстояния между Ni в вершине тетраэдра и Ce в основании достигает в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ 6% и в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ 9% ($0.320 \rightarrow 0.338 \rightarrow 0.349$ нм), причем в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ происходит сильное ослабление связи Ce–Ni. Таким образом, в дейтериде с высокой концентрацией дейтерия ($\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$) в металлической матрице возрастает число разорванных связей M–M.

Сравнение радиусов пустот в тетраэдрической позиции $24l_1$ дейтеридов $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ и $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ с радиусом пустоты в CeNi_3 (табл. 4) показало их увеличение в дейтеридах ($0.04 \rightarrow 0.07 \rightarrow 0.11$ нм). Однако следует иметь в виду, что в дейтеридах рассмотренный тетраэдр в данной позиции является гипотетическим (по сравнению с интерметаллидом) из-за разрыва части связей между металлическими атомами, так же как и вписанные в этот тетраэдр сферы с радиусом, соответствующим радиусу пустоты. В дейтериде $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ атом дейтерия смещен из центра такого гипотетического тетраэдра к плоскости, в которой лежат два атома Ce и один Ni (рис. 3), при этом расстояния Ce–D все еще сохраняются одинаковыми. В $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ атом дейтерия тоже смещен из центра воображаемого тетраэдра к плоскости, содержащей два атома Ce и один Ni, но при этом расстояния Ce–D различные. Это означает, что произошло условное разделение атомов Ce, Ni и D, входящих в гипотетический тетраэдр, на группы атомов Ce–D и Ce–Ni, являющиеся фрагментами новых химических соединений – продуктов реакции диспропорционирования, которая протекает при более высокой температуре. Аналогичное сравнение для октаэдра $6h_1$ (табл. 4) показывает, что в интерметаллиде и $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ радиус пустоты практически не меняется, так же как в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ ($0.019 \rightarrow 0.018 \rightarrow 0.019$ нм). При этом атом дейтерия

в $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ расположен в экваториальной плоскости октаэдра и его центр совпадает с центром октаэдрической пустоты.

В обоих дейтеридах заполнение последующих позиций происходит при незаполненных до конца предыдущих позициях. Недозаполнение позиций одного типа обусловлено взаимодействием атомов дейтерия в соседних позициях (блокированием), которое возрастает при увеличении концентрации водорода [13]. Из-за блокировки позиций в дейтериде с высокой концентрацией дейтерия происходит заполнение позиции октаэдрического типа $6h_1$.

Установлено, что длины связей металл–дейтерий в наиболее заполненных дейтерием позициях $24l_2$ и $12k_1$ в блоке RT_5 и на границе блоков RT_2 и RT_5 (табл. 2, 3, рис. 3) соответствуют “принципу наследования” [13], согласно которому в дейтериде интерметаллида они примерно равны длинам связей, характерным для дейтеридов металлов, составляющих данный интерметаллид. В то же время в позиции $24l_1$ в блоке RT_2 расстояния Ni–D увеличены по сравнению с NiD_x , так как происходит “отталкивание” атомов переходного металла большим и отрицательно заряженным атомом дейтерия, получающим электроны от редкоземельного металла (рис. 4, 5). Аналогичная ситуация наблюдается в позиции с меньшей кратностью $4f_1$ в блоке RT_2 , в которой увеличены расстояния между атомом дейтерия и тремя атомами никеля, лежащими на границе фрагментов RT_2 и RT_5 . Повидимому, в этом проявляется на микроуровне тенденция к диспропорционированию (распаду на переходный металл и стабильный дейтерид редкоземельного металла), характерная для дейтеридов ИМС RT_3 при высоких температурах. Не соответствие длин связей может приводить к потере стабильности решетки интерметаллида и ее полной или частичной аморфизации при достаточно больших концентрациях водорода, как это отмечалось ранее на примере PrNi_2H_x [14]. В нашем случае аморфизация проявляется в возникновении ближнего порядка типа расслоения с повышением интенсивности сигналов к малым углам рассеяния (рис. 2). Гетерополярность связей – различие в длинах связей R–H и T–H по сравнению с простыми гидридами, обусловленная различным зарядовым состоянием водорода, выражается также в

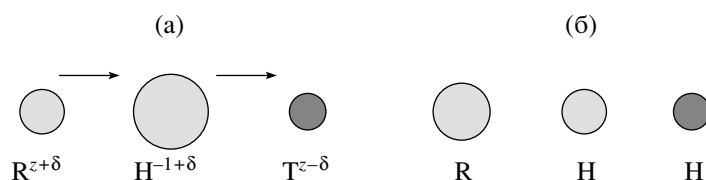


Рис. 5. Изменение радиусов атомов в $\text{CeNi}_3\text{D}_{3,3}$ (блок RT_2 , позиция $24l_1$) (а) и $\text{CeNi}_3\text{D}_{5,2}$ (блок RT_5 , позиция $24l_2$) (б). (радиусы металлических атомов в ИМС взяты из таблиц в справочнике [15]).

объемных эффектах, связанных с изменением объема при увеличении концентрации водорода и анизотропией.

Очевидно, что тип химической связи металлов с водородом в октаэдрической пустоте различен. Гипотетический радиус водорода, занимающего эту пустоту при высоком давлении, составляет 0.019 нм, что больше соответствует ковалентному радиусу водорода.

Как видно из табл. 1, для дейтеридов CeNi_3 изменение объема на каждый внедренный атом дейтерия и степень анизотропии c/a с возрастанием концентрации дейтерия снижаются, так же как в дейтеридах со структурным типом PuNi_3 [9]. И точно так же, как для дейтеридов со структурой PuNi_3 , в гидридах со структурным типом CeNi_3 объемные эффекты и анизотропия в случае тяжелых РЗМ выражены слабее, чем в случае легких РЗМ, как видно из работы [7] для $\text{SmRu}_{1.2}\text{Co}_{1.8}$ и $\text{SmRu}_{1.6}\text{Ni}_{1.4}$ (табл. 1). Данные интерметаллиды со структурой CeNi_3 при взаимодействии с водородом образуют гидриды с ромбическим искажением металлической матрицы, слабой анизотропией и увеличением объема решетки на 19–23%. Это обусловлено различием в донорной способности легких и тяжелых РЗМ: если первые легко отдают свои электроны водороду, имея валентность между 3^+ и 4^+ [1], то вторые (с валентностью между 2^+ и 3^+) – труднее.

Полученные экспериментальные и литературные данные показывают, что искажение решетки дейтеридов (гидридов) интерметаллида CeNi_3 зависит от блочного строения структуры, концентрации дейтерия (водорода) и определяется особенностями взаимодействия Ce и Ni с дейтерием (водородом).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нейтроннографическое исследование дейтеридов CeNi_3 с различной концентрацией дейтерия показало, что они имеют структуру исходного соединения с анизотропно расширенной элементарной ячейкой и измененными позиционными параметрами металлических атомов. Первоначально атомы дейтерия заполняют в основном позиции структурного блока RT_2 , затем – позиции структурного блока RT_3 . Недозаполнение позиций в структуре по мере увеличения концентрации дейтерия вызвано взаимодействием атомов дейтерия (блокированием).

Образование дейтеридов сопровождается увеличением объема и анизотропным расширением решетки при низкой концентрации дейтерия и более равномерным расширением при его высокой концентрации. Такое поведение вызвано, по-видимому, различным типом связи металл–дейте-

рий: частично ионным для R-подрешетки и преимущественно металлическим для T-подрешетки.

Таким образом, объемные и структурные изменения при насыщении дейтерием ИМС RT_3 обусловлены гетерополярностью связи M–D, вызванной опустошением sp -полосы R-элемента и заполнением d -полосы T-элемента. В первом случае размеры атома дейтерия больше, чем во втором, так что переменнo-валентным можно считать водород, а не металл. Эффект зависит от соотношения R- и T-элементов в конкретной позиции и наиболее резко выражен для соединений легких РЗМ, склонных легко отдавать электроны, увеличивая валентность, и T-элементов с почти заполненной d -полосой, которые не способны принять много электронов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (06-02-17062, 06-03-33114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Latroche M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A.* Structural Properties of Two Deuterides $\text{LaY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{12.8}$ and $\text{CeY}_2\text{Ni}_9\text{D}_{7.7}$ Determined by Neutron Powder Diffraction and X-ray Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 2542–2549.
2. *Van Essen R.H., Bushow K.H.J.* Hydrogen Sorption Characteristics of Ce–3d and Y–3d Intermetallic Compounds // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 70. P. 189–198.
3. *Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семенов К.Н.* Гидридные фазы системы $\text{RNi}_3\text{-H}_2$, R-РЗМ цериевой подгруппы // *Журн. неорган. химии.* 1982. Т. 27. № 12. С. 3039–3042.
4. *Яртысь В.А.* Новые аспекты структурной химии гидридов интерметаллических соединений: “изотропные” и “анизотропные” структуры // *Координац. химия.* 1992. Т. 18. № 4. С. 401–408.
5. *Yartys Y.A., Isnard O., Riabov A.B., Akselrud L.G.* Unusual Effect on Hydrogenation: Anomalous Expansion and Volume Contraction // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 356–357. P. 109–113.
6. *Verbetsky V.N., Klyamkin S.N., Kovriga A. Yu., Bessalov A.P.* Hydrogen Interaction with RNi_3 Type Intermetallic Compounds at High Gaseous Pressure // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1996. V. 11/12. P. 997–1000.
7. *Шилов А.Л., Ярополова Е.И., Кост М.Е.* Гидридные фазы на основе соединений SmM_3 (M = Co, Ni, Ru) // *Докл АН СССР. Химия.* 1980. Т. 252. № 6. С. 1397–1400.
8. *Filinshuk Y.E., Yvon K.* Directional Metal–Hydrogen Bonding in Interstitial Hydrides, I- ErNi_3H_x ($0 < x < 3.7$) // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 404–406. P. 89–94.
9. *Соменков В.А., Лушников С.А., Глазков В.П., Вербецкий В.Н.* Структура гидридов на основе ИМС ErNi_3 и CeCo_3 // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 12. С. 1454–1463.
10. *Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях // *Физи-*

- ка бѳталлов и бѳталловѳведение. 1998. Т. 86. № 3. С. 114–122.
11. *Klaymkin S.N., Verbetsky V.N.* Interaction of Intermetallic Compounds with Hydrogen up to 250Мра: LaCo₅–xMnx–H₂ and CeNi₅–H₂ Systems // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 194. P. 41–45.
 12. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М: Мир, 1974. С. 1–137.
 13. *Somenkov V.A., Shilshtein S.Sh.* Structural Aspects of Behavior of Hydrogen in Metals and Intermetallic Compounds // *Phys. Chem.* 1979. V. 117. P. 125–129.
 14. *Иродова А.Л., Гончаренко И.Н., Паршин П.П., Беллинсан Р.* Нейтрон-дифракционное исследование аморфизированного сплава PrNi₂D_{3,6} // *Физика твердого тела.* 1996. Т. 86. № 6. С. 1679–1686.
 15. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1070 с.